

CRISTIANO DA SILVA TEIXEIRA

**ESTUDOS SOBRE PROCESSAMENTOS DE HOMOGENEIZAÇÃO E
NITRETAÇÃO DE $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ EM LIGAS DE PROCEDÊNCIA INDUSTRIAL**

FLORIANÓPOLIS – SC

2008

CRISTIANO DA SILVA TEIXEIRA

**ESTUDOS SOBRE PROCESSAMENTOS DE HOMOGENEIZAÇÃO E
NITRETAÇÃO DE $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ EM LIGAS DE PROCEDÊNCIA INDUSTRIAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Abio Valeriano de
Andrades Pinto, Dr. Sc.

FLORIANÓPOLIS – SC

Abril de 2008

CRISTIANO DA SILVA TEIXEIRA

**ESTUDOS SOBRE PROCESSAMENTOS DE HOMOGENEIZAÇÃO E
NITRETAÇÃO DE $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ EM LIGAS DE PROCEDÊNCIA INDUSTRIAL**

Essa dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 11 de abril de 2008

Prof. Abio Valeriano de Andrades Pinto, Dr. Sc.
Orientador – PGMat – UFSC

Profa. Ana Maria Maliska, Dra. Eng.
Coordenadora – PGMat – UFSC

Banca Examinadora:

Prof. Aloísio Nelmo Klein, Dr. Ing.
Presidente – PGMat – UFSC

Prof. Silvio Francisco Brunatto, Dr. Eng.
Membro Externo – DEMEC – UFPR – PR

Prof. Paulo Antônio Pereira Wendhausen, Dr. Ing.
Membro – PGMat – UFSC

Agradecimentos

Ao Professor Ábio Valeriano de Andrades Pinto, pelo companheirismo durante todas as etapas da pesquisa, pela confiança, pelo exemplo de pesquisador e de pessoa a ser seguido e acima de tudo pela amizade.

Ao Professor Ted Ray Taylor, pelo auxílio no trabalho experimental e principalmente pelas discussões sobre os resultados obtidos.

Ao Professor Paulo Antônio Pereira Wendhausen pelas discussões e sugestões no trabalho.

À minha esposa Leila Procópio do Nascimento, por ter aprendido a conviver comigo, o que deve ter sido uma tarefa extremamente difícil e pelo companheirismo durante todos esses anos.

À minha mãe Venina Ferreira da Silva, pela dedicação e pela criação. À minhas irmãs Patrícia da Silva Teixeira e Lucilaine da Silva Teixeira, pelo incentivo na continuidade dos meus estudos e ao meu irmão Márcio Roberto Teixeira pelas discussões sobre a ciência e também sobre a vida.

Aos amigos, Murilo Westphal e Renato Correa Meller, pelo apoio e incentivo durante a graduação e acima de tudo, pela amizade.

Ao amigo Marcos Daniel Vozer Felisberto, pela oportunidade da pesquisa, pelo apoio e ensinamentos passados ao longo deste trabalho e também pela amizade.

Aos amigos de laboratório Agonir Wenginowicz, Tiago Jacques Schmidt e Celio Oliveira pelo companheirismo durante nosso convívio. Ao Agonir, obrigado também pelas simulações, ao Célio, obrigado também pelas metalografias e ao Tiago, obrigado também pelo grande trabalho realizado com a parte de mapeamento de indução superficial.

À Empresa Brasileira de Compressores – EMBRACO-S. A. pelo suporte financeiro em uma parte importante deste trabalho.

À todas as montanhas que eu pude ver e conviver, pela grande ajuda na minha formação pessoal.

Resumo

A produção do intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($x \approx 3$), via reator de plasma excitado por microondas, é estudada neste trabalho. Em trabalhos anteriores, o grupo explorou a mesma via de produção, mas usando como material de partida a liga mãe, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, produzida e homogeneizada em escala laboratorial (amostras com massas entre 60 e 200 g). Para o presente trabalho o material de partida tem origem industrial (lingotes com massas ao redor de 5 kg). Naturalmente, a mudança de escala implica em métodos de produção menos controlados que os usados na reduzida escala laboratorial. Assim, no presente trabalho se estudam condições de adequação (da estequiometria e da homogeneização) do material produzido industrialmente, ao processamento em plasma. Em especial foi estudado um caso onde o samário está estequiométrico (valores industriais: 23,99 %Wt de Sm) e um caso onde se apresenta hiper-estequiométrico (valores industriais: 24,65 %Wt de Sm). Em ambos os casos os materiais foram caracterizados (DRX, MEV, VSM, KERR) tal como recebido; testados em processos de homogeneização, novamente caracterizados; processados sob diversas condições em reator de plasma e finalmente foram caracterizados como produto final. Dos resultados obtidos foi possível eleger o processo de homogeneização térmico, em vácuo ativo, como adequado às necessidades de homogeneização do material industrial para o processamento no reator de plasma. Medidas, caracterização evolutiva dos processamentos, e resultados finais alcançados serão objetos da presente dissertação.

Palavras-chave: $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, homogeneização, plasma.

Abstract

Interstitial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($x \approx 3$) production by means of microwave excited plasma reactor was carried out on this work. Previously, our group explored the same production procedure but using the mother alloy, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, as starting material. The latter was produced and homogenized only on laboratory scale (samples of 60 to 200 g). On the other hand, the starting material of this work had an industrial origin. Changing on the scale involves less controlled methods of production than the used at the laboratorial scale. Therefore, on this work it was studied the set conditions of the stoichiometry and the homogenization of the industrially produced material, to the plasma processing. It was specially studied the case where the samarium is stoichiometric (industrial values: 23.99%Wt of Sm) and the case where it is hyperstoichiometric (industrial values: 24.65%Wt of Sm). In both cases the materials were characterized (XRD, SEM, VSM, KERR) as received; tested in homogenization processes and characterized again; processed by different conditions in the plasma reactor and finally they were characterized as final product. From the results, it is possible to choose the thermal homogenization process in active vacuum, set to the homogenization requirements of the industrial material for processing in plasma reactor. Measurements, evolutionary characterization of the processing, and the final results are part of this work.

Key words: $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, homogenization, plasma.

Lista de Figuras

Figura 1: Diagrama ilustrativo do momento magnético de um elétron orbitando o núcleo e o produzido pelo spin do elétron.....	20
Figura 2: Comportamento dos dipolos magnéticos e curva de magnetização $M \times H$ de materiais paramagnéticos.....	20
Figura 3: Comportamento dos dipolos magnéticos e curva de magnetização $M \times H$ de materiais diamagnéticos.....	21
Figura 4: Comportamento dos dipolos magnéticos e curva de magnetização $M \times H$ de materiais ferromagnéticos.....	22
Figura 5: Comportamento dos dipolos magnéticos e curva de magnetização $M \times H$ de materiais antiferromagnéticos.....	22
Figura 6: Comportamento dos dipolos magnéticos e curva de magnetização $M \times H$ de materiais ferrimagnéticos.....	23
Figura 7: Curva de histerese esquematizada ilustrando material magnético mole e material magnético duro.....	23
Figura 8: Disposição dos momentos magnéticos de acordo com a temperatura.....	24
Figura 9: Anisotropia magnetocristalina do Cobalto, mostrando a direção de fácil e a direção de difícil magnetização.....	25
Figura 10: Laço de Histerese, ou Curva de Histerese.....	25
Figura 11: Evolução no desenvolvimento de materiais magnéticos em função do $BH_{\text{máx}}$	27
Figura 12: Diagrama de fases para o sistema Fe-Sm.....	31
Figura 13: Desenho esquemático do reator utilizado para o processamento.....	37
Figura 14: Observação da formação de domínios em um ímã de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ através da Técnica de Kerr.....	42
Figura 15: Diagrama esquemático do magnetômetro de amostra vibrante utilizado neste trabalho, Modelo LDJ 9600.....	43
Figura 16: Curvas de desmagnetização obtidas no VSM de amostras da liga mãe antes ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$) e após ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$) o processamento em plasma, respectivamente.	44
Figura 17: Resultados do mapeamento da indução na amostra VSM142.....	47

Figura 18: Micrografia obtida por MEV do lingote $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ antes do processo de homogeneização.....	50
Figura 19: Espectros obtidos com a microsonda EDX das três diferentes texturas encontradas na imagem, respectivamente da região clara, média e escura.....	51
Figura 20: Resultados de difratometria de raios x da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ em diferentes tamanhos de partículas.....	52
Figura 21: Aferição entre JCPD File n.º 510910 ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$) e as reflexões obtidas para a liga (tal como fundida) com tamanho de partículas entre $25 \leq (T_p) \mu\text{m} < 38$	53
Figura 22: Micrografia obtida por MEV do lingote $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ após o processo de homogeneização em forno convencional.....	54
Figura 23: Aferição entre a referência JCPD File n.º 510910 ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$) e as reflexões obtida para a liga homogeneizada em forno convencional.	55
Figura 24: Micrografia obtida por MEV do lingote $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ após o processo de homogeneização de alto vácuo.....	56
Figura 25: Aferição entre a referência JCPD File n.º 510910 ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$) e as reflexões obtida para a liga homogeneizada em forno de alto vácuo.	58
Figura 26: Micrografia obtida por MEV da parte externa do lingote $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ estequiométrico após processo de homogeneização em forno de alto vácuo...	58
Figura 27: Micrografia obtida por MEV da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ após a homogeneização de 4 dias.....	60
Figura 28: Curvas de desmagnetização (VSM) da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, homogeneizada durante 7 e 4 dias.....	61
Figura 29: Micrografia obtida por MEV do lingote $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ hiper-estequiométrico.....	62
Figura 30: Detalhe da micrografia obtida por MEV do lingote $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ hiper-estequiométrico.....	64
Figura 31: Resultados de difratometria de raios x da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ hiper-estequiométrica em diferentes tamanho de partículas.....	65
Figura 32: Aferição entre a referência JCPD File n.º 510910 ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$) e as reflexões obtida para a liga hiper-estequiométrica.	66
Figura 33: Micrografia obtida por MEV do lingote $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ hiper-	

estequiométrico, após o recozimento em forno de alto vácuo.....	67
Figura 34: Aferição entre a referência JCPD File n.º 510910 ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$) e as reflexões obtida para a liga hiper-estequiométrica após o recozimento	68
Figura 35: Relação entre o aumento de massa e algumas figuras de mérito magnético.....	69
Figura 36: Gráfico de VSM da amostra VSM101 da Tabela 14.....	71
Figura 37: Gráfico de VSM da amostra VSM097 da Tabela 15.....	72
Figura 38: Resultados do mapeamento da indução nas amostras VSM124 e VSM125.....	73
Figura 39: Formação de domínios em amostra de granulometria grossa.....	74
Figura 40: Relação entre o ΔJ e a temperatura durante a etapa inicial do processamento em plasma.....	75
Figura 41: Relação entre o ΔJ e o tempo de processamento em plasma.....	76

Lista de Tabelas

Tabela 1: Comparação entre a estrutura e as propriedades magnéticas à temperatura ambiente do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ e $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$	28
Tabela 2: Condições otimizadas de processamento em Plasma.....	40
Tabela 3: Contribuição em área de cada fase no material da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}(\text{SM2})$	50
Tabela 4: Análise elemental da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}(\text{SM2})$	50
Tabela 5: Contribuição em área de cada fase no material da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}(\text{SM2})$	54
Tabela 6: Análise elemental da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}(\text{SM2})$, após homogeneização em forno convencional.....	55
Tabela 7: Contribuição em área de cada fase no material da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}(\text{SM2})$	57
Tabela 8: Análise elemental da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}(\text{SM2})$, após homogeneização em forno de alto vácuo.....	57
Tabela 9: Contribuição em área de cada fase no material da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}(\text{SM2})$	60
Tabela 10: Contribuição em área de cada fase no material da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}(\text{SM6})$	63
Tabela 11: Análise elemental da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}(\text{SM6})$ hiper-estequiométrica, sem homogeneização.....	63
Tabela 12: Contribuição em área de cada fase no material da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}(\text{SM6})$	67
Tabela 13: Análise elemental da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}(\text{SM6})$ hiper-estequiométrica, após o processo de homogeneização em forno de alto-vácuo.....	67
Tabela 14: Algumas figuras de mérito magnético de amostras processadas em plasma.....	70
Tabela 15: Algumas figuras de mérito magnético de amostras homogeneizadas e processadas em plasma.....	71
Tabela 16: Algumas figuras de mérito magnético de duas amostras submetidas ao mapeamento de indução magnética.....	73

Lista de Unidades

Unidades Fundamentais do Sistema Internacional de Medidas

UNIDADES PADRÕES DO SI		
Grandeza	Unidade	Símbolo
Comprimento	metro	m
Massa	quilograma	kg
Tempo	segundo	s
Corrente elétrica	ampère	A
Temperatura termodinâmica	kelvin	K
Quantidade de matéria	mol	mol
Intensidade luminosa	candela	cd

Algumas Unidades de medidas magnéticas derivativas do Sistema Internacional de Medidas

Grandeza	Símbolo	Unidade no SI	Unidade no CGS	Fator de Conversão
Indução Magnética ou Densidade de Fluxo Magnético	B	Tesla (T)	Gaus (G)	$1 \text{ G} = 10^{-4} \text{ T}$
Intensidade de Campo Magnético	H	A / m	Oersted (Oe)	$1 \text{ Oe} = 10^3/4\pi \text{ A/m}$
Momento Magnético	m	A . m ²	erg / G	$1 \text{ erg/G} = 10^{-3} \text{ A.m}^2$
Magnetização específica	M	A . m ² / kg	emu / g	$1 \text{ emu/g} = 1 \text{ A.m}^2/\text{kg}$
Polarização Magnética	J	Tesla (T)	emu / cm ³	$1 \text{ emu/cm}^3 = 4\pi \cdot 10^{-4} \text{ T}$
Produto de energia	BH	J / m ³	GOe	$1 \text{ GOe} = 10^{-1}/4\pi (\text{J/m}^3)$

Lista de Símbolos

Símbolos utilizados ao longo do trabalho

Anis.	Amostra anisotrópica
B H_{máx}	Produto de energia máximo
ΔJ	Diferença entre J ₀₀ e J ₉₀
Δm	Variação de massa
DRX	Difratometria de raios x
Isotr.	Amostra isotrópica
J₀₀	Polarização na direção de fácil magnetização
J₉₀	Polarização na direção de difícil magnetização
jBr	Polarização remanente (numericamente igual à remanência, Br)
jH_c	Coercividade intrínseca
M3D	Mapeamento 3D
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
MO	Microscopia ótica
P	Pressão
SM2	Liga Sm ₂ Fe ₁₇ estequiométrica (23,99 %Wt de Sm)
SM6	Liga Sm ₂ Fe ₁₇ hiper-estequiométrica (24,65 %Wt de Sm)
T	Temperatura
t	tempo
T_p	Tamanho de partículas
TR-MT	Terras-raras, Metal de transição
VSM	Magnetômetro de Amostra Vibrante

Sumário

1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	15
1.1 – INTRODUÇÃO.....	15
1.2 – OBJETIVOS.....	17
2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
2.1 – MATERIAIS MAGNÉTICOS.....	20
2.2 - PROPRIEDADES INTRÍNSECAS.....	24
2.3 - HISTERESE E PROPRIEDADES EXTRÍNSECAS.....	25
2.4 - COMPOSTOS TERRA RARA – METAL DE TRANSIÇÃO (TR-MT)..	26
2.5 - INTERSTICIAIS $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$	28
2.6 - OBTENÇÃO DA LIGA $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	29
2.7 - CONDIÇÃO DE HOMOGENEIDADE DA LIGA $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	30
2.8 - PROCESSAMENTO EM REATOR DE PLASMA EXCITADO POR MICROONDAS.....	32
3 - METODOLOGIA E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	35
3.1 – MATÉRIAS-PRIMAS.....	35
3.2 – PROCESSOS DE HOMOGENEIZAÇÃO DA LIGA $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	35
3.2.1 – Homogeneização em forno de alto vácuo.....	36
3.2.2 – Homogeneização em forno convencional com encapsulamento.....	36
3.3 – PROCESSAMENTO EM REATOR DE PLASMA.....	37
3.3.1 – Preparação das amostras.....	38
3.3.2 – Etapa inicial de limpeza.....	39
3.3.3 – Processamento em Plasma.....	39
3.4 – CARACTERIZAÇÃO.....	40
3.4.1 - Difratometria de raios x (DRX).....	40
3.4.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	41
3.4.3 - Microscopia Ótica (MO).....	41
3.4.4 - Magnetômetro de amostra vibrante (VSM – Vibrating Sample Magnetometer).....	42
3.4.4.1 - Mapeamento 3D (M3D).....	46

3.4.5 - Agregação de massa – Balança analítica.....	47
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
4.1 - PROCESSO DE HOMOGENEIZAÇÃO DA LIGA $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ ESTEQUIOMÉTRICA (23,99 %Wt Sm)	49
4.1.1 – Caracterização inicial da Liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ estequiométrica.	49
4.1.2 – Processo de homogeneização em forno convencional..	53
4.1.3 – Processo de homogeneização em forno de alto vácuo..	56
4.2 - HOMOGENEIZAÇÃO DA LIGA $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ HIPER- ESTEQUIOMÉTRICA (24,65 %WT Sm)	62
4.2.1 – Caracterização inicial da Liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ hiper- estequiométrica.....	62
4.2.2 – Processo de homogeneização em forno de alto vácuo da liga hiper- estequiométrica	66
4.3 - OTIMIZAÇÃO DO PROCESSAMENTO EM REATOR DE PLASMA	68
4.3.1 – O processamento em plasma da liga pulverizada.....	69
4.3.2 – O processamento em plasma da liga em forma de partículas grossas.....	73
4.3.3 – O papel do CH_4 e da temperatura durante a limpeza inicial.....	74
4.3.4 – O tempo de processamento.....	76
5 - CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	78
Referências.....	81
Apêndices.....	83
Apêndice A – Siglas utilizadas para representar a Liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$.....	83
Apêndice B – Homogeneizações da Liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$.....	84
Apêndice C – Tabela contendo os resultados de VSM e condições de processamento de todas as amostras produzidas da liga estequiométrica.....	85
Apêndice D – Tabela contendo os resultados de VSM e condições de processamento de todas as amostras produzidas da liga hiper- estequiométrica.....	92

1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 – INTRODUÇÃO

Desde que os primeiros materiais magnéticos foram descobertos, o ramo da Física conhecido como Magnetismo, tem atraído a atenção dos mais diferentes segmentos da sociedade. Mesmo pessoas sem o conhecimento científico acerca do assunto até os mais renomados cientistas têm se rendido às maravilhas do magnetismo, que atualmente se apresenta nas mais diversas aplicações.

Segundo constam nos livros de história da ciência, Tales de Mileto relatou que os antigos gregos, da região de Magnésia, já conheciam um material que possuía a propriedade de atrair outros materiais, mas os fenômenos magnéticos só começaram mesmo a despertar um interesse da sociedade por volta do Século XIII com o advento da Bússola, utilizada principalmente na navegação marítima.

Mais tarde, em 1600, William Gilbert publica o que é considerado o primeiro tratado sobre magnetismo, intitulado *De Magnet*. Após isso, diversos livros e artigos científicos surgiram buscando sempre aclarar um pouco mais nossas idéias sobre as forças e as interações magnéticas, culminando com o desenvolvimento das teorias do eletromagnetismo no final do Século XIX desenvolvidas, entre outros, por Oersted, e alguns anos depois equacionadas por Maxwell.

Posteriormente, com a revolução tecnológica provocada pelo desenvolvimento dos mais diversos ramos da ciência, o magnetismo se mostrou como um braço forte para a criação de novos equipamentos, como motores, dínamos, bobinas, etc. Com isso, têm-se buscado constantemente a descoberta e o desenvolvimento de novos materiais magnéticos que supram as necessidades que o desenvolvimento tecnológico nos traz.

Esta crescente procura industrial por materiais magnéticos de tamanhos cada vez menores, e principalmente com elevado desempenho, tem motivado grupos de pesquisas à procura de novos compostos capazes de prover essa necessidade (Coey, 2001).

A descoberta de ligas de composição TR-MT¹, inicialmente as de Sm-Co e posteriormente o composto Nd₂Fe₁₄B, propiciaram um grande aumento na densidade de energia nos ímãs. Na década de 90, ocorreu o desenvolvimento do intersticial na liga Sm₂Fe₁₇ com a introdução de nitrogênio², resultando no intersticial Sm₂Fe₁₇N_x (x≈3).

Se comparado aos materiais baseados em Nd-Fe-B, as principais vantagens do Sm₂Fe₁₇N_x são uma maior temperatura de Curie (Coey, 1996) e uma melhor estabilidade química, principalmente quando submetido a atmosferas com H₂. Esses fatores permitem uma gama maior de posteriores aplicações industriais para os materiais magnéticos baseados em Sm₂Fe₁₇N_x (Coey, 2002).

Inicialmente a modificação intersticial do Sm₂Fe₁₇ foi realizada através da reação gás-sólido em reator a volume constante (Coey, Sun, et al. 1990). Posteriormente foram estudados processamentos sob fluxo gasoso (Leite, 1999). Porém estes processos se mostraram grande morosidade devido à baixa difusividade do nitrogênio na rede cristalina do Sm₂Fe₁₇, com tempos de processamento da ordem de dezenas de horas (≈ 30 horas).

Com o propósito de diminuir o tempo de processamento, bem como melhorar as propriedades magnéticas dos intersticiais produzidos, foram estudadas vias alternativas de formação dos intersticiais Sm₂Fe₁₇N_x, sendo uma delas o processamento da liga mãe, Sm₂Fe₁₇, em pós-descargas de plasma alimentados por microondas.

Trabalhos anteriores (Queiroz, 2002; Felisberto, 2006) mostraram que dentre os fatores que influenciam o bom desempenho do processamento via plasma, a condição de homogeneidade da liga é um dos principais a ser considerado. Buscaram-se diferentes rotas de homogeneização da liga Sm₂Fe₁₇ visando: a redução do tempo de processamento e maximização de figuras do mérito magnético nos intersticiais produzidos.

O diferencial entre este trabalho e os anteriores até aqui citados, é que, pela primeira vez, trabalhou-se com a liga Sm₂Fe₁₇ produzida industrialmente (em grande escala, lingotes de 5kg), e não mais com a produzida em escala laboratorial. Isso acarreta, entre outras coisas, na necessidade de um cuidado maior com as

1 Terra-Rara – Metal de Transição;

2 O termo nitrogênio refere-se ao nitrogênio atômico, e não ao nitrogênio molecular N₂.

condições de homogeneização da liga. Por esta razão, este trabalho é dividido em duas etapas: a) uma parte foi destinada à investigação de processos de homogeneização da liga, objetivando sempre a redução ou eliminação de outras fases que não a fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ e outra parte; b) destinada ao processamento visando, através do manuseio de parâmetros no reator de plasma, a otimização da modificação intersticial, conforme será visto à frente.

Durante o processo de homogeneização da liga, por recozimento, nota-se que há perda de massa. Essa perda ocorre devido à volatilidade do Sm, que quando submetido a temperaturas elevadas ($\approx 1,27 \cdot 10^3 \text{ K}$) tende a evaporar.

Por ter em conta que a perda do Sm conseqüentemente quebra a estequiometria e reduz a fase de interesse é que cogitamos o uso de ligas hiper-estequiométricas. A expectativa é que as perdas originadas no processo de homogeneização, via recozimento, poderiam ser antecipadamente contornadas pelo excesso de Sm. Este é um dos pontos que se pretende esclarecer durante o trabalho.

A efetividade do processo de homogeneização da liga foi verificada através de DRX³, MAV⁴ e MEV⁵ e a efetividade do processamento em plasma para a formação do intersticial foi verificada através de Balança Analítica, VSM, MO⁶ e em alguns casos M3D⁷.

1.2 – OBJETIVOS

Todos os trabalhos anteriores realizados no grupo utilizaram a liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ produzida em escala laboratorial, o que assegurou uma condição mais elaborada de controle da estequiometria da liga e também da homogeneidade. Com o presente trabalho, está sendo realizado um avanço, visando a um aumento na produção do intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, partindo agora da liga fundida industrialmente e em apreciável quantidade.

3 Difratometria de raios x;

4 Magnetômetro de Amostra Vibrante (Vibrating Sample Magnetometer-VSM);

5 Microscopia Eletrônica de Varredura;

6 Microscopia Ótica.

7 Mapeamento 3D;

Sendo assim, foram traçados alguns objetivos para este trabalho:

- Alcançar, via processos alternativos de recozimento, na liga industrial ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$) condição de homogeneidade que permita a produção de intersticiais ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$) em reator de plasma excitado por microondas;
- Buscar uma solução de compromisso reduzindo o tempo de homogeneização de modo a diminuir as perdas de Sm;
- Estudar a viabilidade de, com o uso de amostras hiper-estequiométricas, compensar as inevitáveis perdas de Sm durante o processo de homogeneização;
- Na seqüência procurar-se-á flexibilizar os parâmetros de controle no reator de plasma (tempo, t ; pressão, P ; temperatura, T ; fluxo, flx ; proporção das misturas gasosas, N_2 , H_2 e CH_4) em ambos estágios do processo, visando otimizar a produção do intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, a partir do produto alcançado com a homogeneização;
- Se possível contribuir para o esclarecimento de mecanismos da cinética elemental, desenvolvida durante a homogeneização, especialmente no caso da liga hiper-estequiométrica.

A apresentação deste trabalho está estruturada em 5 capítulos, mais as referências e apêndices, na seguinte seqüência:

- 1) Capítulo 1 – Uma breve introdução e os objetivos do trabalho;
- 2) Capítulo 2 – Discussão sobre os fundamentos do magnetismo de interesse neste trabalho e também sobre o desenvolvimento e algumas propriedades de compostos a base de TR-MT (entre eles a liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$);
- 3) Capítulo 3 – Apresentação da metodologia e parte experimental utilizada no trabalho;
- 4) Capítulo 4 – Resultados alcançados e discussões;

- 5) Capítulo 5 – Conclusão e considerações finais;
- 6) Referências bibliográficas utilizadas no trabalho;
- 7) Apêndices.

Este projeto dispôs de recursos do Projeto de Imãs-EMBRACO, da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, juntamente com a Empresa Brasileira de Compressores – EMBRACO-S. A.

2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 - MATERIAIS MAGNÉTICOS

De acordo com as propriedades magnéticas as substâncias podem ser classificadas como sendo diamagnéticas, paramagnéticas, ferromagnéticas, antiferromagnéticas ou ainda ferrimagnéticas (Cullity, 1972).

As propriedades magnéticas de interesse estão diretamente ligadas ao momento magnético dos elétrons nos átomos. Deve-se salientar que este momento magnético é fruto da interação spin/órbita do elétron, isto é, da associação vetorial do momento magnético referente ao movimento orbital com o momento magnético referente ao spin, conforme ilustrado na Figura 1.

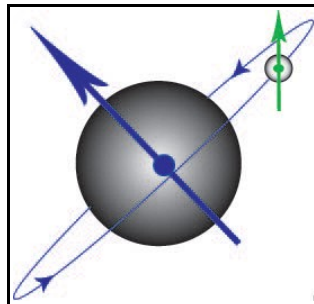


Figura 1: Diagrama ilustrativo do momento magnético de um elétron orbitando o núcleo e o produzido pelo spin do elétron. **FONTE:** Cambridge_a.

Nos materiais *paramagnéticos*, os dipolos magnéticos atômicos se alinham paralelamente com um campo magnético externo. Porém, ao se retirar o campo externo, o alinhamento dos dipolos elementares é desfeito, e o fluxo magnético externo desaparece, conforme ilustrado na Figura 2. Exemplos destes materiais são o alumínio, o titânio, o sódio, entre outros (Cullity, 1972).

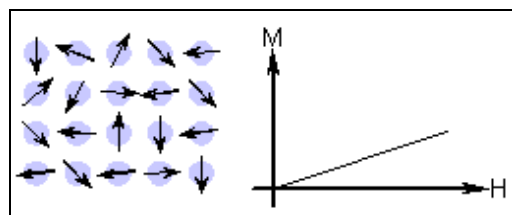


Figura 2: Comportamento dos dipolos magnéticos e curva de magnetização $M \times H$ de materiais paramagnéticos. **FONTE:** Birmingham_a.

O diamagnetismo é um efeito decorrente do movimento orbital dos elétrons nos átomos. A aplicação de um campo externo altera a frequência orbital dos elétrons em torno do núcleo de modo a gerar um momento magnético que se opõe ao campo externo aplicado, desta forma, o fluxo magnético no interior do material é repellido (Cullity, 1972). A Figura 3 ilustra o comportamento de um material diamagnético sob a ação de um dado campo H . Exemplos de materiais *diamagnéticos* são, ouro, prata, cobre, entre outros.

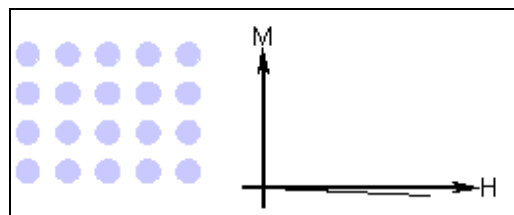


Figura 3: Comportamento dos dipolos magnéticos e curva de magnetização $M \times H$ de materiais diamagnéticos. **FONTE:** Birmingham_a.

Um material *ferromagnético* é aquele que pode apresentar um alinhamento magnético da grande maioria dos momentos magnéticos de uma amostra na mesma direção e sentido. Esses momentos magnéticos estão agrupados em regiões chamadas de domínios magnéticos, onde os momentos magnéticos estão alinhados em uma direção preferencial, conforme a Figura 4. Porém, essa direção varia de domínio para domínio, de modo que o material, quando não magnetizado, não apresenta uma orientação líquida em nenhuma direção. Quando aplica-se um campo externo adequado, causa-se uma movimentação nos domínios, no sentido de fazer com que estes se alinhem com o campo externo. Quando o campo é retirado, alguns domínios mantêm esta orientação, fazendo com que o material apresente uma direção preferencial de orientação. Diz-se então que o material está magnetizado. Porém essa característica de alinhamento da grande maioria dos domínios de uma dada amostra se dá abaixo de uma temperatura crítica, chamada de *Temperatura de Curie*, que varia de material para material. Sendo que quando o material se aproxima desta temperatura crítica este alinhamento dos domínios vai se perdendo. Exemplos de materiais ferromagnéticos são o ferro, o níquel, o cobalto, entre outros (Cullity, 1972).

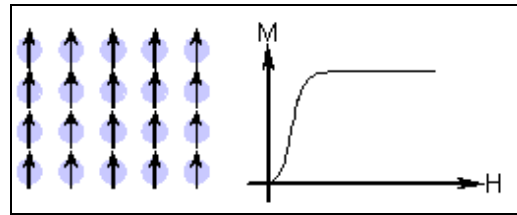


Figura 4: Comportamento dos dipolos magnéticos e curva de magnetização $M \times H$ de materiais ferromagnéticos. **FONTE:** Birmingham_a.

Nos materiais que exibem o *antiferromagnetismo*, as interações de trocas entre os átomos vizinhos geram um alinhamento anti-paralelo do momento magnético atômico. Geralmente os materiais antiferromagnéticos exibem o antiferromagnetismo em uma temperatura baixa, e tornam-se paramagnéticos acima de uma determinada temperatura; a temperatura da transição é chamada temperatura de Néel. Acima da temperatura de Néel, o material é tipicamente paramagnético, conforme a Figura 5. Como exemplo, podemos citar o cromo, que é o único elemento que apresenta o antiferromagnetismo em temperatura ambiente (Cullity, 1972).

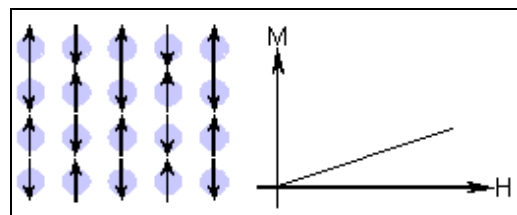


Figura 5: Comportamento dos dipolos magnéticos e curva de magnetização $M \times H$ de materiais antiferromagnéticos. **FONTE:** Birmingham_a.

Substâncias *ferrimagnéticas* exibem uma substancial magnetização espontânea em temperatura ambiente, assim como os materiais ferromagnéticos, e este fato as tornam industrialmente importantes quando pensamos em materiais magnéticos. Essa magnetização espontânea desaparece quando ultrapassamos uma determinada temperatura, temperatura de Curie (T_c), e então essa substância passa a ser paramagnética. Apesar de possuírem um comportamento magnético muito similar aos ferromagnéticos, as substâncias ferrimagnéticas possuem uma baixa polarização espontânea. São exemplos as ferritas de bário (BaFe_2O_4), a magnetita (Fe_3O_4), entre outros (Cullity, 1972).

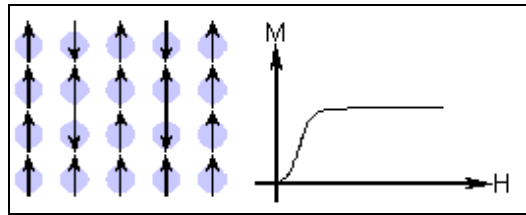


Figura 6: Comportamento dos dipolos magnéticos e curva de magnetização $M \times H$ de materiais ferrimagnéticos. **FONTE:** Birmingham_a.

Os materiais ferromagnéticos ou ferrimagnéticos podem ser classificados em materiais magnéticos moles, ou em materiais magnéticos duros. Quando visamos à produção de ímãs permanentes, são utilizados materiais ferromagnéticos ou ferrimagnéticos duros. A Figura 7 esquematiza uma hipotética curva de histerese ilustrando a distinção entre materiais magnéticos duros e moles.

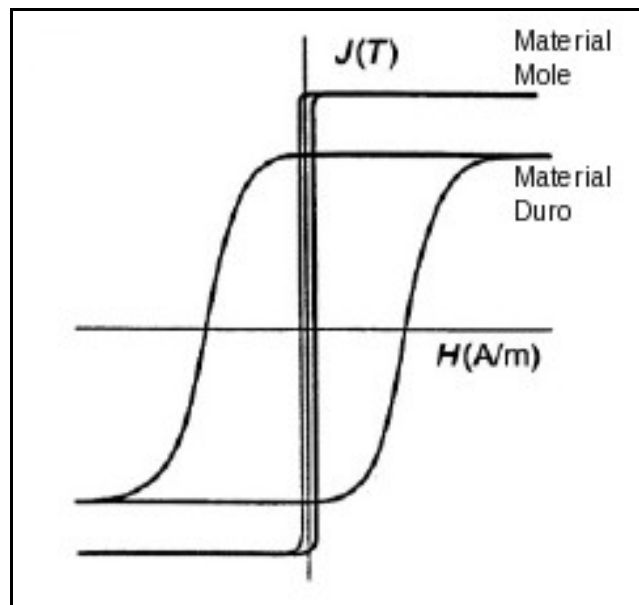


Figura 7: Curva de histerese esquematizada ilustrando material magnético mole e material magnético duro. **FONTE:** Adaptado de Buschow e de Boer, 2003, pág. 81.

Estes materiais apresentam propriedades magnéticas intrínsecas e extrínsecas. Propriedades intrínsecas são inerentes ao material, e não dependem de características da sua microestrutura. As propriedades extrínsecas dependem fortemente da microestrutura do material.

2.2 - PROPRIEDADES INTRÍNSECAS

Temperatura de Curie (T_c) – Chamamos de temperatura de Curie o valor da temperatura na qual a energia de agitação térmica supera a energia que tende a manter os dipolos elementares alinhados, perdendo assim a estrutura de domínios magnéticos, tornando-se paramagnético, de acordo com a ilustração da Figura 8 (Cullity, 1972).

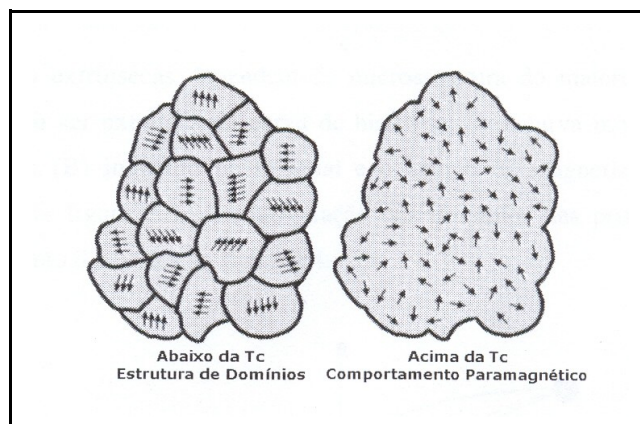


Figura 8: Disposição dos momentos magnéticos de acordo com a temperatura. **FONTE:** Felisberto, 2002.

Polarização Espontânea – É o grau máximo de alinhamento que podemos atingir entre os momentos de domínios magnéticos e o campo aplicado em uma dada temperatura $T > 0$ K.

Campo Anisotrópico – Este conceito, sob o ponto de vista fenomenológico, indica a existência de direções de magnetizações preferenciais em monocristais. O Campo Anisotrópico pode ser pensado como um campo interno, dirigido ao longo de um eixo 'fácil' de magnetização, e capaz de manter a magnetização segundo esta direção. Para que se possa girar a direção de magnetização de uma direção 'fácil' para uma direção 'dura' é necessário o emprego de um campo coercitivo cujo valor é igual ao campo anisotrópico. Experimentalmente seu valor é obtido da curva de histerese (Figura 9), extrapolando a curva de magnetização desde a direção 'dura' até encontrar a curva de direção 'fácil' (Buschow e de Boer, 2003).

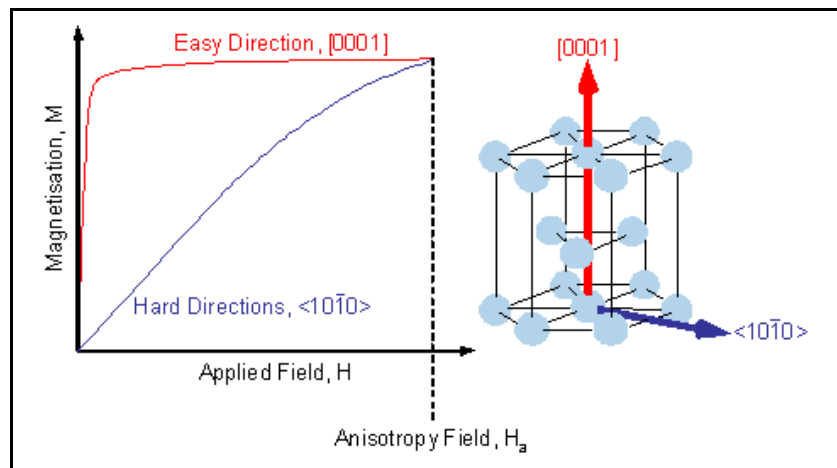


Figura 9: Anisotropia magnetocristalina do Cobalto, mostrando a direção de fácil e a direção de difícil magnetização. **FONTE:** Birmingham_b.

2.3 - HISTERESE E PROPRIEDADES EXTRÍNSECAS

As propriedades magnéticas extrínsecas de um material podem ser obtidas através da sua curva de histerese. Quando traçamos uma curva de histerese, ou laço de histerese, obtemos como resultado o comportamento da polarização (J), da magnetização (M) e também da indução (B) em função do campo aplicado (H). A Figura 10 ilustra uma curva $J \times H$ típica de um material ferromagnético.

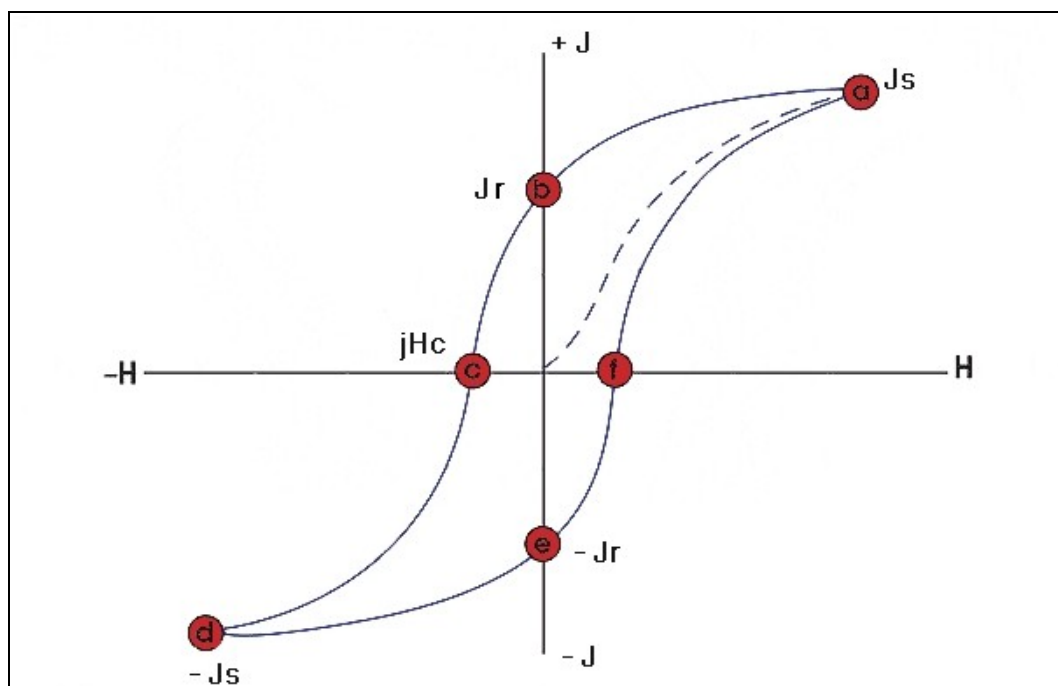


Figura 10: Laço de Histerese, ou Curva de Histerese. **FONTE:** Adaptado de Cullity, 1972, pág. 19.

A linha tracejada representa a curva de *magnetização inicial*, onde partindo da origem com a amostra desmagnetizada, sob a aplicação de um dado campo H , ocorre uma movimentação das paredes de domínio até que se atinja a *polarização espontânea* (J_s)(a).

Quando se reduz o campo aplicado à zero, após ser atingida a *polarização espontânea*, a polarização na amostra irá diminuir de J_s para J_r (b), chamada *polarização remanente* ou *polarização residual*. Se o campo aplicado for então invertido, sentido contrário ao inicial, a polarização na amostra será reduzida a zero quando o campo negativo aplicado for igual a *coercividade intrínseca* (jH_c) (c) do material. Se o campo aplicado continuar sendo aumentado, será alcançada então a *polarização espontânea* na direção reversa ($-J_s$) (d). Se o campo for novamente reduzido à zero, a polarização seguirá a curva de ($-J_s$) até ($-J_r$) [de (d) até (e)]. Se aumentarmos o campo, agora na direção inicial, a polarização seguirá a curva de ($-J_r$) até ($+J_s$) [de (e) até (a)], completando a curva de histerese, ou laço de histerese.

Por fim, através da curva de histerese, é possível ainda calcular o produto energia máximo do material ($BH_{\text{máx}}$), que indica a densidade de energia armazenada pelo ímã. Esta figura de mérito magnético é calculada a partir do segundo quadrante da curva de histerese, e é o valor máximo do produto de B e H .

2.4 - COMPOSTOS TERRA-RARA – METAL DE TRANSIÇÃO (TR-MT)

No início do século passado, a procura por materiais magnéticos com melhor desempenho foi fortemente alavancada pelo desenvolvimento de novas máquinas e ferramentas que necessitavam destes materiais. Entretanto, a busca por materiais magnéticos que apresentassem grandes valores de coercividade, anisotropia magnetocristalina e produto $BH_{\text{MÁX}}$ somente teve um grande salto no final dos anos 60, com o advento dos materiais magnéticos a base de (TR-MT). Na Figura 11 se ilustra a evolução dos materiais magnéticos em relação ao produto de energia $BH_{\text{MÁX}}$. Como se observa, antes da década de 60, as fases magnéticas duras mais utilizadas eram as ligas de alumínio, níquel e cobalto (AlNiCo), e as ferritas de bário e estrôncio (BaFeO e SrFeO) (Felisberto, 2006).

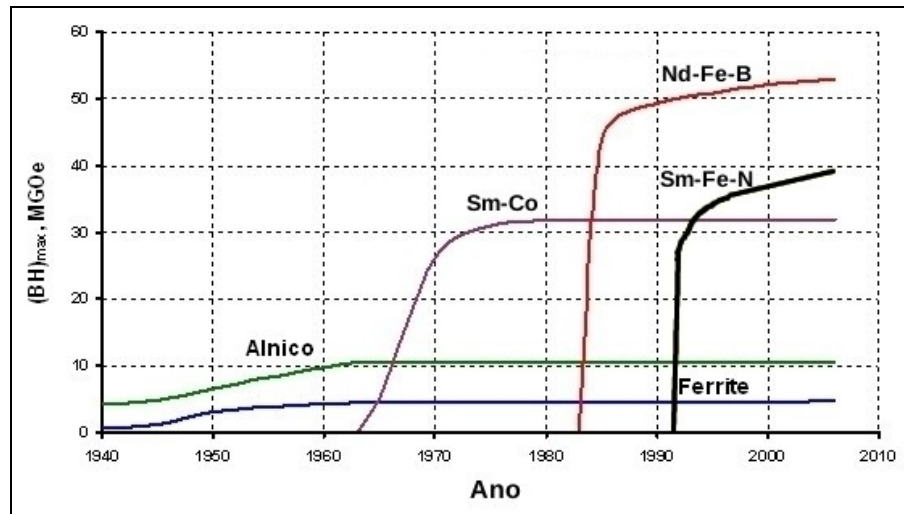


Figura 11: Evolução no desenvolvimento de materiais magnéticos em função do BH_{\max} . **FONTE:** Magnetics.

Porém em 1967, trabalhando para o Laboratório de Materiais da Força Aérea Americana (U. S. Air Force Materials Laboratory), Strnat e Hoffer (Strnat e Hoffer, 1967) desenvolveram o composto YCo_5 , que apresentava uma razoável anisotropia magnetocristalina. Logo depois, descobriu-se o $SmCo_5$ que apresentava uma anisotropia magnetocristalina 2 vezes maior que as ferritas de bário existentes na época, uma boa estabilidade térmica e alta coercividade.

Nesta época, fortes interesses estratégicos, principalmente no setor bélico, sobre o cobalto dificultaram a comercialização de ímãs $SmCo_5$, o que acabou por estimular novas pesquisas com compostos TR-MT visando à substituição do cobalto por um outro material mais acessível.

Após anos de pesquisas, na década de 80 surgiram os compostos Nd-Fe-B. Os materiais magnéticos construídos com Nd-Fe-B despertaram um grande interesse comercial por apresentarem produto de energia máximo de 400 kJ/m^3 , quase o dobro dos de Sm-Co. Além disso, o composto Nd-Fe-B tem custo inferior ao de Sm-Co. Porém, sua baixa temperatura de Curie e pouca resistência à corrosão limitam suas aplicações. Comparando com Sm-Co, a temperatura de Curie (T_c) para a fase $Nd_2Fe_{14}B$ é de $5,9 \cdot 10^2 \text{ K}$, enquanto para o $SmCo_5$ é de $1 \cdot 10^3 \text{ K}$, o que limita bastante a aplicação de materiais magnéticos com base na liga Nd-Fe-B. Cabe ressaltar que apesar de a $T_c = 5,9 \cdot 10^2 \text{ K}$, para a fase $Nd_2Fe_{14}B$, a temperatura de trabalho é muito menor do que isso (Coey, 1996). Medições em nosso laboratório mostraram que para esta fase, uma temperatura de trabalho acima de $4,2 \cdot 10^2 \text{ K}$ já inicia a degradação das propriedades magnéticas do material em $\approx 20\%$.

2.5 - INTERSTICIAIS $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$

Após o sucesso obtido com materiais magnéticos baseados no composto Sm-Co, novos estudos visando à obtenção de um composto TR-MT que apresentasse boas propriedades magnéticas, como o Nd-Fe-B, mas com menores restrições ao uso, tiveram início. Agora, visando melhorar algumas propriedades intrínsecas do material, como a temperatura de Curie e a resistência à corrosão.

No final dos anos oitenta, as atenções voltaram-se para compostos $\text{TR}_2\text{-Fe}_{17}$. Essas fases, por si só, não se mostraram adequadas para a produção de ímãs permanentes, pois apresentam anisotropia magnetocristalina planar, e baixa temperatura de Curie, geralmente $T_C \approx 3,7 \cdot 10^2$ K. Entretanto, a inserção de outros elementos ao composto $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$ pode produzir mudanças significativas em suas figuras de mérito magnético. Dentre as diversas novas fases candidatas, o intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, onde $x \approx 3$, se mostrou com uma das mais promissoras (Coey, 1996).

O composto $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ foi desenvolvido por Coey e Sun (Coey, Sun, et al. 1990), através da introdução de nitrogênio intersticial. Coey utilizou, para introdução do nitrogênio, reação gás-sólido a volume constante, com temperatura entre $6,2 \cdot 10^2$ e $7,7 \cdot 10^2$ K em atmosfera de nitrogênio molecular ou amônia.

Os melhores resultados das propriedades magnéticas intrínsecas foram obtidos com o intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, onde atingiu-se uma magnetização de saturação de 1,57 T, campo anisotrópico de 26,0 T e temperatura de Curie de $7,4 \cdot 10^2$ K (Iriyama, 1992).

Tabela 1: Comparação entre a estrutura e as propriedades magnéticas à temperatura ambiente do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ e $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$.

Composto	a (nm)	c (nm)	T_C (K)	M_s (T)	Fácil Direção
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	0,854	1,234	389	1,17	$\perp c$
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.5}$	0,873	1,264	749	1,54	$\parallel c$

FONTE: Adaptado de Coey (1996), pág. 139.

Isso ocorre porque quando se introduz nitrogênio intersticial no sítio 9e da rede cristalina do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ geram-se mudanças nas interações interatômicas entre os átomos de Fe da rede, o que causa uma alteração na anisotropia magnetocristalina

que passa de basal para uniaxial (Kobayashi, Ohmura, et al. 2002). Macroscopicamente, estas alterações se refletem principalmente na coercividade, remanência e temperatura de Curie.

Esta modificação intersticial ocorre via difusão no estado sólido. A formação do composto intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ ocorre às custas da difusão dos átomos de nitrogênio da superfície para o interior do material através da difusão intersticial. Durante o processo de difusão, os átomos de nitrogênio migram saltando do sítio 9(e) para o sítio tetraédrico e termicamente instável 18(g) e depois novamente para um próximo sítio 9(e) (Cristodoulou, 1994).

2.6 - OBTENÇÃO DA LIGA $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$

A liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ geralmente é obtida através do processo de fusão dos elementos Sm-Fe, mas devido à alta volatilidade do Sm e sua alta reatividade com o oxigênio, este processo de fusão deve ser realizado em uma atmosfera inerte.

O Grupo de Pesquisa em Materiais Magnéticos do LabMat, UFSC, tem trabalhado há algum tempo com a liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Porém, na maioria dos trabalhos realizados até agora, a liga era proveniente de fusão e em reduzida escala laboratorial, a partir de pequenas quantidades dos elementos constituintes, todos com alto grau de pureza. Nestas condições a estequiometria e homogeneização da liga podem ser melhor controladas.

Após alguns trabalhos realizados com a liga proveniente da fusão em escala laboratorial (Leite, 1999; Queiroz, 2002; Felisberto, 2006), começou-se a pesquisar a formação do composto intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ na liga proveniente da fusão industrial.

No uso da escala industrial a pureza dos componentes de partida (Sm,Fe) é menos criteriosa que os materiais usados em laboratório; a estequiometria é mais problemática; e fases oriundas de impurezas (sem interesse à nossos propósitos) mais freqüente, o que torna a homogeneização mais elaborada.

Quando se fala em escala laboratorial, faz-se referência ao produto final com massa em torno de dezenas de grama e para a fusão industrial, faz-se referência aqui à massas com duas ordens de grandeza a mais do que a escala laboratorial.

2.7 - CONDIÇÃO DE HOMOGENEIDADE DA LIGA $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$

Durante a obtenção/produção da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, por fusão, as condições de homogeneidade e portanto de estequiometria localizada na liga fundida, não podem ser asseguradas exatamente com os valores requeridos, apenas com o processamento de uma fusão industrial.

Sabe-se que durante o processamento visando a modificação intersticial, a presença de outras fases, que não a fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, afetam drasticamente a efetividade do processamento. Isto porque as fases ricas em Sm (SmFe_2 , SmFe_3) tendem a absorver hidrogênio causando fragilização mecânica da liga e/ou formação de hidretos de Sm, enquanto fases ricas em Fe ($\text{Fe-}\alpha$) (magneticamente mole) prejudicam sensivelmente a coercividade e o produto $\text{BH}_{\text{máx}}$ (Queiroz, 2002).

Um caminho possível na busca da homogeneização seria a aplicação do tratamento térmico de recozimento. O processo de recozimento nada mais é do que um tratamento térmico, em ambiente controlado, ao qual o material é submetido a uma temperatura elevada por um período de tempo prolongado, sendo após isso, resfriado lentamente até a temperatura ambiente.

Através de nossa experiência com a liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ produzida em escala laboratorial, sabe-se que é necessário aproximadamente $1,27 \cdot 10^3$ K por um período de $6,0 \cdot 10^5$ s (7 dias) para que a fase $\text{Fe-}\alpha$ difunda-se nas fases ricas em Sm ($\text{SmFe}_{2,3}$) formando assim a fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ (Queiroz, 2002).

O principal objetivo é que as fases $\text{Fe-}\alpha$ se difundam através das fases ricas em Sm ($\text{SmFe}_{2,3}$) formando assim a fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, que é de nosso interesse. Estas fases são previstas no diagrama de fases, conforme mostra a Figura 12.

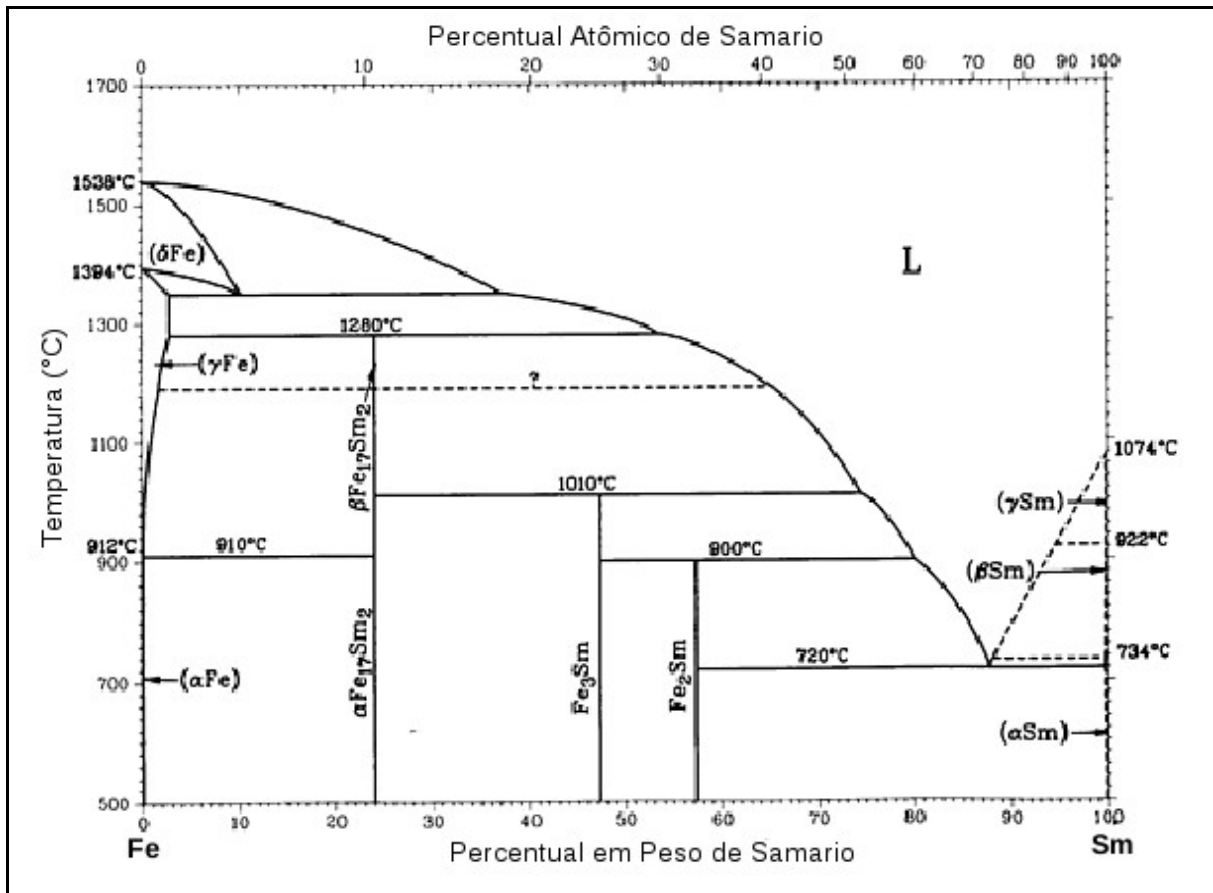


Figura 12: Diagrama de fases para o sistema Fe-Sm. **FONTE:** Adaptado de ASM Handbook, 1992, pág 861.

Quando se trabalha com a liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, tal como fundida, as fases mais comumente encontradas de acordo com o diagrama de fases são: SmFe_2 , SmFe_3 , $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, e Fe- α ; os percentuais atômicos (% At) e percentuais em peso molar (%Wt – com Sm[150,35 g] e Fe[55,86 g]) para cada uma destas fase são:

Fase de referência	% At	% Wt
$\text{SmFe}_2 = 3 \text{ átomos} = 100 \% \text{ At}$	Sm = 1 átomo = 33,3 % At Fe ₂ = 2 átomos = 66,7 % At	Sm 57,4 g

Fase de referência	% At	% Wt
$\text{SmFe}_3 = 4 \text{ átomos} = 100 \% \text{ At}$	Sm = 1 átomo = 25,0 % At Fe ₃ = 3 átomos = 75,0 % At	Sm 47,3 g

Fase de referência	% At	% Wt
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17} = 19 \text{ átomos} = 100 \% \text{ At}$	Sm ₂ = 2 átomos = 10,5 % At Fe ₁₇ = 17 átomos = 89,5 % At	Sm 24,0 g

Fase de referência	% At
Fe- α = 100 % At	Fe- α = 100 % At

No item 3.2 discutir-se-á cada uma das condições de recozimento que foram utilizadas neste trabalho.

2.8 - PROCESSAMENTO EM REATOR DE PLASMA EXCITADO POR MICROONDAS

A principal dificuldade encontrada na rota convencional de produção do intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ é o tempo envolvido no processamento. O tempo necessário para o processamento, seja na reação gás/sólido em volume constante ou na reação gás/sólido sob fluxo gasoso, atinge a ordem de dezenas de horas e necessita de grandes quantidades de gás durante o processamento para que ocorra a difusão do nitrogênio no interior da liga (Queiroz, 2002).

Buscando uma alternativa à morosidade dos processamentos sob fluxo gasoso, conforme já apresentado, pensou-se na possibilidade de oferecer nitrogênio atômico com energia suficientemente alta para facilitar o processo de difusão e conseqüentemente diminuir o tempo envolvido no processamento. O uso do plasma surgiu como alternativa à formação dos intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ em tempos menores se comparado àqueles dos processamentos convencionais.

Foi desenvolvido um reator de plasma gerado por microondas visando os estudos da modificação intersticial da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ (Pinto e Taylor, 1999). Este reator será melhor abordado no capítulo 3.2.

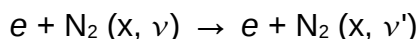
Trabalhos anteriores aqui no grupo (Leite, 1999; Queiroz, 2002; Felisberto, 2006) e em outros grupos de pesquisas (Ardisson, Araújo, et al. 2004) demonstraram a eficiência da pós-descarga de plasma na formação do intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, com uma diminuição nos tempos envolvidos no processamento.

É importante ressaltar que a grande diferença entre um reator de plasma gerado por microondas e um reator de plasma alimentado por corrente contínua é a

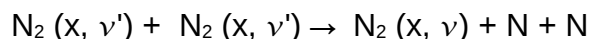
maneira como a energia é aplicada no reator. No caso de um reator de corrente contínua, não podemos dispensar os eletrodos, os quais devem ser alimentados durante todo o processamento visando a manutenção do campo elétrico entre os mesmos, e conseqüentemente a formação do plasma. Já no caso do reator alimentado por microondas, a energia é gerada por um magnetron e fica confinada, em forma de onda estacionária, em uma cavidade ressonante, o que permite melhor eficiência no aproveitamento energético.

Durante o processamento no plasma, espécies reativas com tempo de vida médio tipicamente de 1 ms a 1 s são levadas, pelo fluxo gasoso, da pós-descarga até a superfície da amostra, de forma que os átomos de nitrogênio, hidrogênio e carbono, este último somente no início do processamento, possam produzir os efeitos que deles são esperados.

No específico caso da dissociação do nitrogênio molecular, por um elétron (e), pode-se apresentar através da expressão:



onde ν' é um estado vibracional do estado eletrônico fundamental de maior energia que o nível ν (Queiroz, 2002), seguido da reação:



Em tempo, devemos ressaltar algumas vantagens do uso de plasma gerado por microondas em relação ao plasma gerado por corrente contínua:

- A eficiência do plasma gerado por microondas é muito maior do que o plasma gerado por corrente contínua na obtenção das espécies ativas de interesse no processamento.
- Por não existir eletrodos, o reator possui uma melhor atmosfera uma vez que não há contaminação da atmosfera por resíduos evaporados dos eletrodos; quase nenhuma, formação de arcos elétricos. Com um melhor controle da composição gasosa do plasma, pode-se remover contaminações da superfície da amostra, como oxigênio adsorvido, por exemplo;
- A possibilidade de se reduzir o volume interno do reator pode contribuir significativamente para diminuir a inércia térmica e a quantidade de impurezas adsorvidas nas paredes do reator.

- As várias possibilidades de alterações nas características do plasma, modificadas em função dos parâmetros de controle, como fluxo gasoso, temperatura, pressão, e mistura gasosa;

3 - METODOLOGIA E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 – MATÉRIAS-PRIMAS

Possuí-se, no grupo de pesquisa, uma quantidade satisfatória da liga-mãe $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ fundida industrialmente por uma indústria de grande porte da Europa (LCM⁸) com estequiometrias variadas. Especificamente, estão disponíveis no Grupo de Materiais Magnéticos do LabMat 6 (seis) lingotes, cada um de 5 kg (cinco quilogramas), os quais foram identificados pela sigla SM seguido pelo número de ordem da fusão. Em 3 (três) dos lingotes se pediu que fossem mantidas estritamente as mesmas condições de estequiometria (Sm 24,05 %Wt), todavia as análises mostraram que os percentuais de Sm foram: fusão 1 : Sm 23,81 %Wt (**SM1**); fusão 2 : Sm 23,99 %Wt (**SM2**); e fusão 3 : Sm 24,23 %Wt (**SM3**). Em 3 (três) dos outros lingotes, pedimos para que 1 (um) fosse hipo-estequiométrico com Sm 23,42 %Wt (**SM4**) e os outros 2 (dois) fossem hiper-estequiométricos, com Sm 24,47 %Wt (**SM5**) e Sm 24,64 %Wt (**SM6**). Cabe ressaltar que todos estes valores citados para as estequiometrias dos lingotes foram informados pelo fornecedor.

Os gases utilizados nos processamentos em plasma são: H_2 e CH_4 na etapa inicial de limpeza, e durante o processamento utilizamos H_2 e N_2 . Como um de nossos objetivos é garantir a pureza da atmosfera presente no reator, os gases precisam ter altos valores de pureza em sua composição. A pureza do gás N_2 é de 5.0 (99,999% N_2), do gás H_2 é de 4.5 (99,995% H_2) e do gás CH_4 é de 5.0 (99,999% CH_4).

3.2 – PROCESSOS DE HOMOGENEIZAÇÃO DA LIGA $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$

Sabendo da existências de outras fases e objetivando a formação do intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, via processamento em plasma, ficou claro que a liga precisaria passar por um processo de homogeneização.

8 LCM – Less Common Metals Ltd – England - <http://www.lesscommonmetals.com/home.htm>

Neste trabalho, a opção foi por um processamento de homogeneização térmica da liga conhecido como recozimento. Durante o trabalho, experimentou-se duas variações nas condições do processo de homogeneização, pois objetivamos sempre otimizar as condições de processamento total, ou seja, o processo de homogeneização e também o processamento em plasma para a formação do intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$.

3.2.1 – Homogeneização em forno de alto vácuo

Nesta etapa do trabalho, utilizamos um forno de alto-vácuo Leybold-Heraeus modelo WI 100/100 W. Os recozimentos feitos neste forno foram realizados com aproximadamente 50 g. de amostra, em forma de lingotes, sendo colocados dentro de um cadinho de alumina (AlO_3) e durante todo o processamento a amostra fica sob vácuo ativo, onde um conjunto de bomba mecânica e bomba difusora nos garante pressões em torno de 10^{-5} Pa (10^{-7} Torr). e temperaturas de aproximadamente $1,27 \cdot 10^3$ K por um período de $6,0 \cdot 10^5$ s (7 dias).

3.2.2 – Homogeneização em forno convencional com encapsulamento

O Sm é muito ávido por oxigênio e também por outros elementos que possam existir na atmosfera, principalmente quando é disponibilizado no sistema em que ele está presente a energia necessária, nesse caso calor, para que ocorra uma reação.

Para evitar perda de Sm, por evaporação e também oxidação, sela-se o lingote a ser homogeneizado em tudo de quartzo sob vácuo. Mas nesse caso também existiriam problemas, pois quando a temperatura fosse elevada, o Sm livre deveria reagir com oxigênio presente nas paredes do tubo de quartzo e aí também existiriam perdas.

A alternativa usada foi envolver o lingote em uma folha de tântalo (Ta) e depois disso selar no tubo de quartzo em uma atmosfera controlada.

Agora, com a liga protegida o suficiente, partiu-se para a próxima etapa da homogeneização, o recozimento propriamente dito. Para isso, foi utilizado agora um forno convencional, Heraeus mod. KR 170, deixando a liga por $6,0 \cdot 10^5$ s (7 dias) à uma temperatura média de $1,27 \cdot 10^3$ K.

3.3 – PROCESSAMENTO EM REATOR DE PLASMA

O reator utilizado neste trabalho é o mesmo desenvolvido e utilizado por Pinto e Taylor, 1999. Pode-se controlar parâmetros como: fluxo; mistura gasosa ($N_2+H_2+CH_4$); temperatura na região da amostra; pressão no interior do reator; e tempo de processamento.

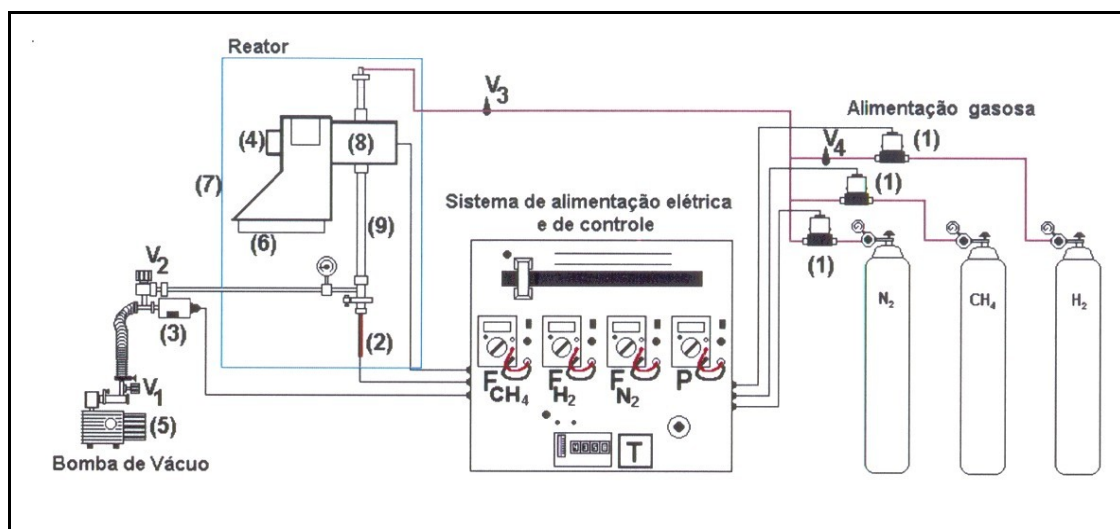


Figura 13: Desenho esquemático do reator utilizado para o processamento. **FONTE:** Queiroz, 2002, pág 53.

O aparato experimental (Figura 13) pode ser dividido em três partes:

1° – sistema de alimentação elétrica, que fornece energia: aos monitores e aos controladores de fluxo (1), de temperatura (2), de pressão (3), ao gerador de microondas (4), à bomba de vácuo (5) e aos ventiladores de arrefecimento (6).

2° – conjunto de tubos condutores dos gases, válvulas (V_1 , V_2 , V_3 , V_4) e fluxímetros (1), que permitem o controle, monitoração e seleção dos fluxos e das misturas gasosas utilizadas no processamento. Este sistema permite o controle de cada gás de forma independente.

3° – reator, protegido por uma gaiola de Faraday (7), constituído por um magnetron (4) de 2,45GHz e potencial nominal de 750W; a cavidade ressonante (8) cilíndrica e de cobre, com diâmetro de $8,4 \cdot 10^{-2}m$ e comprimento de $18 \cdot 10^{-2}m$ com êmbolo final ajustável à condição ressonante; e tubo de quartzo que atravessa o interior da cavidade (9). É neste tubo que se encontra a amostra a ser processada. No interior dele é possível controlar as variáveis envolvidas no processamento, como temperatura na região da amostra, pressão e composição do plasma. O

controle da temperatura é realizado com uma unidade de aquecimento auxiliar que fica dentro do reator, sob o porta-amostra, juntamente com um sensor de temperatura termopar.

3.3.1 – Preparação de amostras

Dois tipos de amostras podem ser processados no plasma: a) na forma de pó finamente dividido, com tamanho de partículas entre 20 μm e 100 μm ; ou b) na forma de amostras grossas, com tamanho de partículas entre 1 mm e 5 mm. No caso da amostra grossa, a amostra é inserida no reator com a face que se deseja processar virada no sentido do fluxo do gasoso. No caso de amostra em forma de partículas finas, utiliza-se um porta amostra de platina (Pt) onde o pó é acondicionado. Antes de serem levadas ao reator, as amostras passam por uma aferição de massa, para que se possa ter algum controle sobre os ganhos ou perdas de massa durante o processamento.

Para a obtenção das amostras do caso a) e b) é feito primeiro uma fragilização mecânica da liga (quebra na morsa) e depois disso, tem-se as partículas grossa do caso b).

O processamento em plasma da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ em forma de partículas grossas já foi alvo de estudos em nosso grupo de pesquisa (Queiroz, 2002 e Felisberto, 2006) e foi efetuado novamente neste trabalho visando mostrar o alcance, em profundidade, da formação do intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$. Este processo é realizado com fragmentos da liga mãe (com área entre 10 e 30 mm^2), colocados no reator na região da pós-descarga de plasma excitado por microondas.

Para as amostras do caso a), fragmentos da liga são submetidos a um processo de fragilização por hidrogênio, conhecido por Processo HD⁹, que consiste em submeter a liga à um atmosfera de H_2 por um tempo de $7,2 \cdot 10^3$ s (120 min) e à temperatura média de $4,3 \cdot 10^2$ K.

Após isso, a liga é pulverizada mecanicamente, através da moagem em um moinho de bolas de alta energia Spex8000. Nesta etapa, a liga já fragilizada pelo Processo HD, é colocada em um cadinho de aço inoxidável contendo Tolueno (C_7H_8) e esferas de Porcelana. Isso tudo para garantir uma boa condição de vedação.

9 HD=Hydrogen Decrepitation, ou processo de “fragilização” da liga por hidrogênio.

Então esse cadinho é submetido à vibração do moinho por um período de $1,8 \cdot 10^2$ s (30 min). A última etapa é o peneiramento e separação da liga que é feito utilizando peneiras com malhas de 25 μm , 38 μm , 45 μm , 53 μm e 90 μm .

3.3.2 – Etapa inicial de limpeza

Após a aferição de massa, as amostras são inseridas no reator de plasma onde é realizada uma etapa inicial responsável pela limpeza na amostra, no porta-amostra e nas paredes internas do reator.

Essa limpeza é realizada fazendo uso do que os químicos costumam chamar de *Hidrogênio Nascente*, isto é, o átomo de hidrogênio originado pela dissociação das moléculas do hidrogênio molecular (H_2). Para tanto utilizou-se, no reator, uma alimentação gasosa baseada em H_2 e CH_4 .

Basicamente o que ocorre nesta etapa inicial do processamento é que os átomos de H dissociados das moléculas de H_2 e também das moléculas de CH_4 são responsáveis pela limpeza das paredes internas do reator e do porta-amostra e os átomos de carbono por sua vez, são os principais responsáveis pela remoção dos átomos de oxigênio que possam estar presente (adsorvidos), tanto na amostra como no porta-amostra e paredes internas do reator.

Um papel importante, realizado pelo hidrogênio nesta etapa, que deve ser considerado também é o fato da fragilização mecânica da liga, onde consegue-se reduzir o tamanho de partículas, o que pode conduzir a um incremento na coercividade do material. Mas em contrapartida, o hidrogênio pode também formar hidretos de Sm, prejudicando o produto do processamento. Por isso, nesta etapa inicial, alguns cuidados devem ser tomados para evitar que isso ocorra, controlando finamente o tempo e a temperatura de processamento, bem como a composição e o fluxo gasoso que alimenta o plasma.

3.3.3 – Processamento em Plasma

O Reator está configurado de tal maneira que a amostra fica posicionada na região da pós-descarga do plasma, onde espera-se que exista uma maior população

de espécies reativas com energia suficientemente altas para realizar a modificação intersticial.

As condições de ensaios seguiram a seguinte sitemática:

Tabela 2: Condições otimizadas de processamento em Plasma						
	P (Pa)	t (s)	T (K)	N₂(sccm)	H₂(sccm)	CH₄(sccm)
Etapas 1	0,7 10 ²	3 10 ²	4,1 10 ²	0	1	3
Etapas 2	2,7 10 ²	3,6 10 ³	7,7 10 ²	50	1	0

3.4 - CARACTERIZAÇÃO

Para caracterização de amostras, durante todas as etapas, fizemos uso das seguintes técnicas: difratometria de raios x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia ótica (MO), magnetômetro de amostra vibrante (VSM), mapeamento 3D (M3D) e agregação de massa (Balança Analítica).

3.4.1 - Difratometria de raios x (DRX)

A difratometria de raios x tem um papel importante neste trabalho para a investigação de parâmetros estruturais, pois através dela podemos ter evidências a cerca das fases presentes em nossas amostras.

Esta técnica foi utilizada, principalmente, para verificação da efetividade do processo de homogeneização, através da diminuição da área sob o pico referente à fase Fe- α .

O equipamento utilizado foi o Difratômetro PHILIPS X'PERT – MPD, com radiação Cu-K α . A análise e os resultados desta etapa são abordados no itens 4.1 e 4.2.

3.4.2 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Esta técnica é usada rotineiramente para analisar materiais sólidos, através da associação das texturas obtidas nas imagens à sua microestrutura, com auxílio de análise elemental. Neste trabalho, foi utilizada para verificação da efetividade do processo de homogeneização, através da análise de elementos feita pela sonda elemental, na qual podemos quantificar o percentual atômico e percentual em peso dos elementos presentes na amostra, e através destas informações, podemos inferir quais as fases presentes.

As amostras para análise no MEV são preparadas na forma de partículas grossas (lingotes) com área aproximada de 100 mm², embutidos em uma matriz de PVC com resina epóxi. Neste trabalho utilizamos a resina comercial Araldite®. Após o embutimento, foi feito um acabamento metalográfico com lixas de granulometrias variadas (320/400/600/800/1200) e após isso, um polimento com pasta de diamante de ¼ µm.

Foi utilizado para a análise o equipamento Phillips XL30, juntamente com uma microsonda de energia dispersiva de raios x, EDAX DX-4, acoplada ao MEV. A sonda analisa cada uma das diferentes texturas encontradas e verifica sua composição. Através da estequiometria podemos inferir informações sobre a fase que cada uma das texturas representam e posteriormente a quantificação da contribuição de cada fase presente na amostra.

A quantificação das imagens obtidas foi realizada através de histogramas das imagens utilizando o Software GIMP¹⁰, desta forma podemos ter uma idéia da contribuição em área de cada diferente textura em nosso material.

3.4.3 - Microscopia ótica (MO)

Quando se processa uma amostra no reator de plasma, visando a modificação intersticial, pode-se optar por uma amostra em forma de partículas finas ou partículas mais grossas, conforme já discutido.

Ao optar pelo processamento de partículas grossas, sabe-se que se for obtido sucesso na introdução do nitrogênio na liga, haverá então uma mudança na

10 GIMP=The Gnu Image Manipulation Program, licenciado sob a GNU General Public License.

anisotropia magnetocristalina do material, que mudará de basal para axial, favorecendo assim a visualização de domínios magnéticos na amostra. Através da Técnica de Kerr, é possível então analisar a formação de domínios magnéticos e medir o alcance (profundidade) dos intersticiais formados na região processada.

Esta técnica consiste na observação de uma amostra, após o devido preparo metalográfico (com um cuidadoso polimento), em um microscópio onde possamos controlar a polarização da luz incidente na amostra. O efeito Kerr é um fenômeno magnéto-ótico e consiste da rotação do plano de polarização da luz durante sua reflexão sobre uma amostra magnetizada. Os domínios magnéticos existentes na amostra, quando for o caso, são evidenciados pela exibição de texturas com regiões diferenciadas em cores e graus de tonalidades clara/escura.

Neste trabalho utilizamos um Microscópio Neophot-30 e como acessório uma Câmera Fotográfica Digital Nikon de 2.0 Mpixels juntamente com um acoplador ótico para este modelo de microscópio.

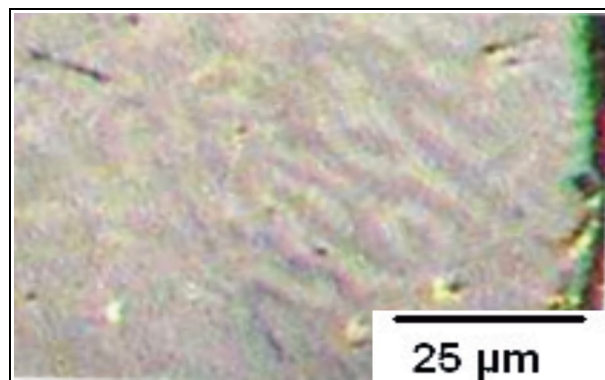


Figura 14: Observação da formação de domínios em um ímã de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ através da Técnica de Kerr.

A preparação de amostra para este tipo de análise segue os mesmos parâmetros das amostras preparadas para o MEV, tendo-se um cuidado maior ainda com o preparo metalográfico, sendo utilizado para o polimento pasta de diamante de $1\ \mu\text{m}$ e $\frac{1}{4}\ \mu\text{m}$.

3.4.4 - Magnetômetro de amostra vibrante (VSM – Vibrating Sample Magnetometer)

Equipamento desenvolvido por Simon Foner (Foner, 1959) é um dos magnetômetros mais utilizados nos laboratórios de pesquisa em materiais

magnéticos, principalmente por sua boa performance e confiabilidade, e também por uma certa simplicidade no seu funcionamento.

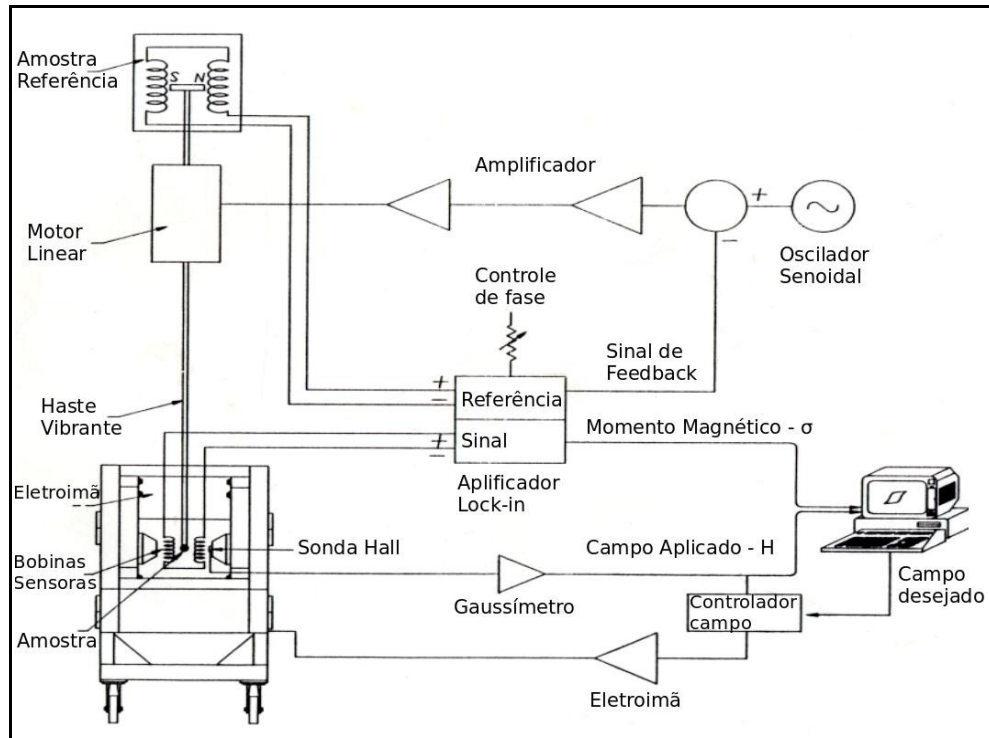


Figura 15: Diagrama esquemático do magnetômetro de amostra vibrante utilizado neste trabalho, Modelo LDJ 9600. **FONTE:** Adaptado do Manual do Equipamento.

Sabe-se que em não tendo a disponibilidade de hélio líquido, o resultado obtido neste equipamento é o melhor resultado possível para medidas de momentos em materiais magnéticos duros.

No caso presente são utilizadas amostras esféricas, mas existe também a possibilidade de uso de amostras cilíndricas. Possuímos padrões de calibração de Níquel (Ni) em formato esférico, cilíndrico e de disco, mas por conveniência, adotamos o padrão esférico como o utilizado para nossas amostras. A confiabilidade/reprodutibilidade deste equipamento é melhor do que 2%.

É importante ressaltar que este equipamento serve somente para efetuar medidas de momento magnético das amostras. Através de curvas de desmagnetização ou de curvas de histerese obtidas no VSM, podemos inferir informações sobre algumas figuras de mérito magnético do material. Um exemplo de curvas de desmagnetização obtida para amostras de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ é mostrado na Figura 16, onde temos um exemplo de amostra antes do processamento em plasma e outro após o processamento em plasma. Através desta curva, ($\text{J} \times \mu_0\text{He}$), podemos

quantificar algumas figuras de mérito magnético de interesse, como: Polarização (J); Coercividade (jH_c); Remanência (jBr) e produto $BH_{M\acute{A}X}$.

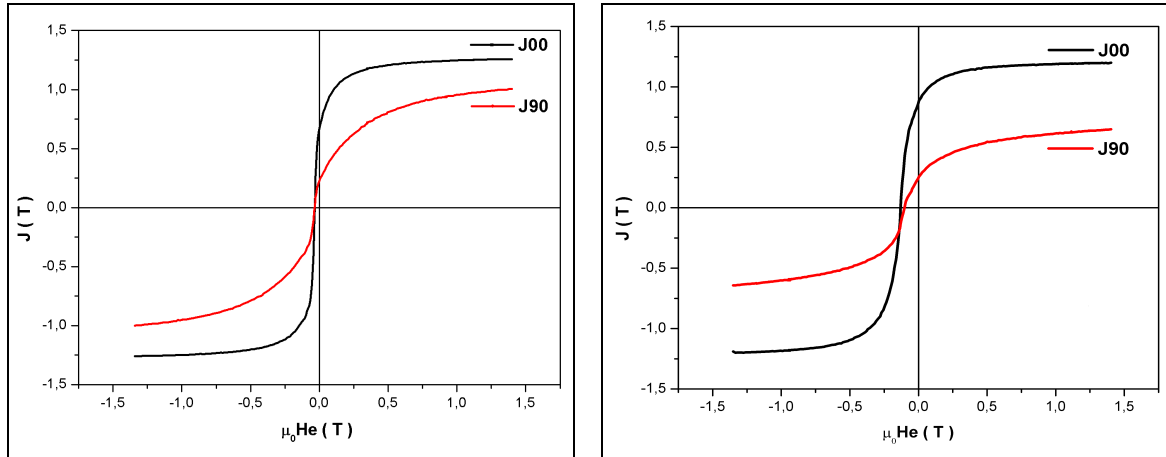


Figura 16: Curvas de desmagnetização obtidas no VSM de amostras da liga mãe antes (Sm_2Fe_{17}) e após ($Sm_2Fe_{17}N_x$) o processamento em plasma, respectivamente.

Todos os resultados obtidos pelo VSM são de amostras em forma de pó finamente dividido e com tamanho de partículas variado, sendo que o principal tamanho de partícula estudado é entre 25 μm e 38 μm . A obtenção deste pó segue os mesmos procedimentos da preparação para o DRX, através de moagem e peneiramento.

Esta técnica é utilizada para análise das amostras sem processamento em reator de plasma e principalmente para amostras processadas no plasma. Após o processamento em reator de plasma, esperamos que o nitrogênio esteja nos interstícios da liga e tenhamos então o composto intersticial $Sm_2Fe_{17}N_x$, e em assim sendo, sabemos que a introdução do nitrogênio causará mudanças notáveis nas figuras de mérito magnético da liga. Para evidenciar se isso realmente ocorreu, parte-se então para a caracterização magnética. Após sair do reator de plasma, a amostra passa por uma aferição de massa, que é discutida no item 3.3.5, e então é preparada a amostra para o VSM.

Previamente, se faz a caracterização do mesmo material pulverizado porém, antes do processamento em plasma, para que se possa comparar as propriedades magnéticas antes e após o processamento.

A preparação das amostras é feita através da mistura da liga em forma de pó (~80% em massa) com um polímero, a base de epóxi, e moldadas em formas com formato esférico e diâmetro de 4,8 mm ($\phi = 4,8 \pm 0,1$ mm). Após a preparação,

e a colocação na forma, para medidas anisotrópicas, as amostras são curadas em eletroímã sob indução ao redor de 2 T. Pois assim pode-se quantificar a polarização na direção de fácil magnetização (J00) e também a polarização na direção de difícil magnetização (J90), ou seja, por giro horizontal de 90 graus na amostra ao redor do eixo vertical de vibração, em relação a primeira medida.

Com isso, podem-se inferir informações sobre a anisotropia da amostra, pois sabe-se que estes resultados podem ser ligados tanto à anisotropia de forma como também à anisotropia magnetocristalina.

Para se evidenciar a adequação do método de preparação de amostras eventualmente produzimos amostras isotrópicas além das anisotrópicas, para amostras isotrópicas, simplesmente não é realizado alinhamento em um campo magnético.

Os resultados obtidos no VSM são dispostos em planilhas (Apêndice C e D) contendo também as condições do processo de homogeneização e de processamento no reator de plasma. Nestas planilhas, pode-se classificar os resultados de acordo com a figura de mérito de nosso interesse, permitindo assim uma melhor visualização dos resultados obtidos.

Após o processamento no reator de plasma e as aferições no VSM, um problema surge quando amostras provenientes do mesmo fragmento de liga, do mesmo processo de homogeneização e de processamentos em plasma nas mesmas condições apresentam resultados diferentes entre si.

Uma forma em desenvolvimento no grupo e que auxilia na explicação do problema é fazermos um estudo sobre as condições de uniformização da mistura entre o pó processado e o polímero, durante a confecção das amostras esféricas.

Durante a preparação das amostras em formato esférico, para análise no VSM, a mistura de polímero com o pó processado é feita de forma artesanal. Por mais cuidado e treino que o artesão tenha, é difícil quantificar uma margem de confiança nesta etapa do processo, pois o mesmo depende de vários fatores.

Um fator determinante para inomogeneidades da mistura polímero/liga pulverizada é o tempo de espera entre a mistura do ligante com o endurecedor e posteriormente o pó. Se misturarmos o polímero e o ligante entre si, antes da liga pulverizada, diminuimos as tendências à aglomeração que possam existir com a liga em forma de pó.

Essas diferenças nos resultados são ilustradas se compararmos os resultados do VSM com os resultados obtidos no Mapeamento 3D da indução magnética nas amostras após a análise do VSM.

3.4.4.1 - Mapeamento 3D (M3D)

Em nosso grupo estamos desenvolvendo um instrumento para medidas de indução magnética superficial (Schmidt e Pinto, 2006). O instrumento consiste basicamente, de uma mesa XY e uma sonda Hall, controlados por um microcomputador. Um software, que estamos desenvolvendo, faz o posicionamento da sonda em cada par ordenado X,Y, previamente definidos sobre o plano de varredura, e realiza a aquisição do valor da indução magnética local, obtida pela sonda Hall. O dado pontual obtido é armazenado em uma matriz sob a forma (X_i, Y_i, B_{iXY}) . Com um tal instrumento é possível mapear ponto a ponto, a indução magnética sobre uma superfície de um material magnetizado.

O equipamento tem se mostrado versátil e temos depositado grande expectativa sobre a pluralidade de usos que se pode divisar. Em particular, temos agora a perspectiva de cotejar medidas de mapeamento em 3D com as simulações correntes em aplicativos dedicados (ex. Maxwell, Femm). Um progresso considerável quando temos em conta que, via de regra, o resultado de simulações dependem fortemente do poder de persuasão do simulador.

Entre tantas outras aplicações, usamos o instrumento para mapear possíveis uniformidades/desuniformidades da distribuição de material magnético em composições do tipo: material magnético pulverizado + polímero ligante. Uma tal composição é usada para produção de amostras de uso no VSM (conforme discutido em 3.4.4). Uma vez realizada a medida no VSM a amostra é seccionada em duas semi-esferas, embutida em um suporte de baquelite, para polimento e finalmente fixada na mesa XY, para a varredura da sonda Hall, que produzirá o mapeamento da indução resultante.

A leitura que se faz dos mapas leva em conta a simetria e concentricidade das linhas de indução constante (equi-indutivas). Distorções na simetria, indicarão ausência de uniformidade da distribuição do material magnético na amostra

polimérica. Neste caso a medida realizada no VSM fornecerá resultado divergente para amostras que possuam mesma figuras de mérito.

Na Figura 17 apresentamos resultados de mapeamento realizado sobre a amostra VSM142. Para mostrar a versatilidade dos resultados que podem ser derivados do instrumento de mapeamento apresentamos uma figura com resultados em 3D e seu correspondente mapa bidimensional com escala de valores de indução agregada. Observe aqui a simetria do sólido gerado (mapa 3D) e/ou a concentricidade das linhas equi-indutivas ao redor do centro de simetria da semi-esfera (mapa 2D). Este resultado indica claramente a excelência do resultado do alinhamento do material magnético em uma matriz com boa uniformidade do material magnético na amostra.

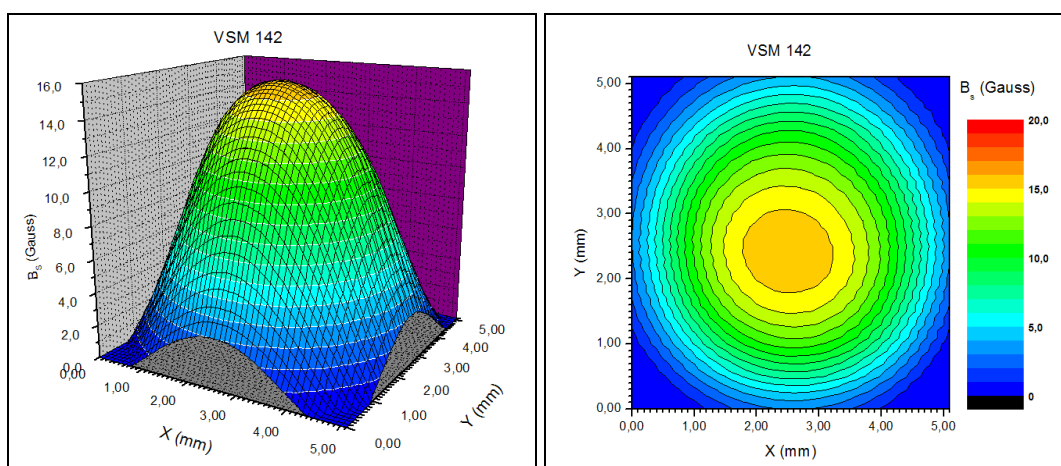


Figura 17: Resultados do mapeamento da indução na amostra VSM142.

A falta de uniformidade na distribuição do pó na mistura polimérica tem origem no fazer artesanal usado na produção de amostra, conforme discutido em 3.4.4, e dará origem a assimetrias nas linhas equi-indutivas, conforme se exemplificará no Capítulo 4 (Resultados e Discussões) onde a relação entre mapeamento e figuras de mérito magnético, derivadas do VSM, serão cotejadas.

3.4.5 - Agregação de massa – Balança analítica

Uma verificação simples da efetividade da produção de intersticiais é medir a variação de massa da amostra processada no reator de plasma. Caso o processamento tenha produzido o intersticial ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$) um aumento de massa de

aproximadamente 3 % é esperado devido a incorporação do nitrogênio à liga ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$).

Para estabelecer a variação de massa na amostra medimos sua massa antes e após o processamento no reator de plasma. Nestas medidas usamos uma balança analítica Mettler H51, com resolução de 0,05 mg.

No Apêndice C fornecemos uma tabela onde se apresenta além de medidas magnéticas e condições de processamento das amostras, médias de variações de massa para cada amostra processada.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - PROCESSOS DE HOMOGENEIZAÇÃO DA LIGA $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ ESTEQUIOMÉTRICA (23,99 %Wt Sm)

4.1.1 – Caracterização inicial da Liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ estequiométrica

A análise inicial da liga mostrou que, mesmo garantido uma condição estequiométrica muito aproximada, a condição de homogeneidade pode não ser trivialmente alcançada. Ou seja, pode-se afirmar que para cada dois átomos de Sm, tenha-se dezessete átomos de Fe, agora não podemos assegurar que todos estes átomos estejam formando somente a fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$.

No processo inicial de caracterização da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ estequiométrica SM2, constatamos que esta não apresentava as condições de homogeneidade necessárias para a efetiva produção do intersticial. Percebemos uma média de 9% de presença da fase Fe- α , 9% da fase rica em Sm ($\text{SmFe}_{2;3}$) e aproximadamente 82% da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, que é de nosso interesse. Esses resultados foram obtidos através de histogramas das imagens utilizando o Software GIMP¹¹ em micrografias provenientes de Microscopia Eletrônica de Varredura da liga em forma de lingote, conforme a Figura 18.

¹¹ GIMP=The Gnu Image Manipulation Program, licenciado sob a GNU General Public License.

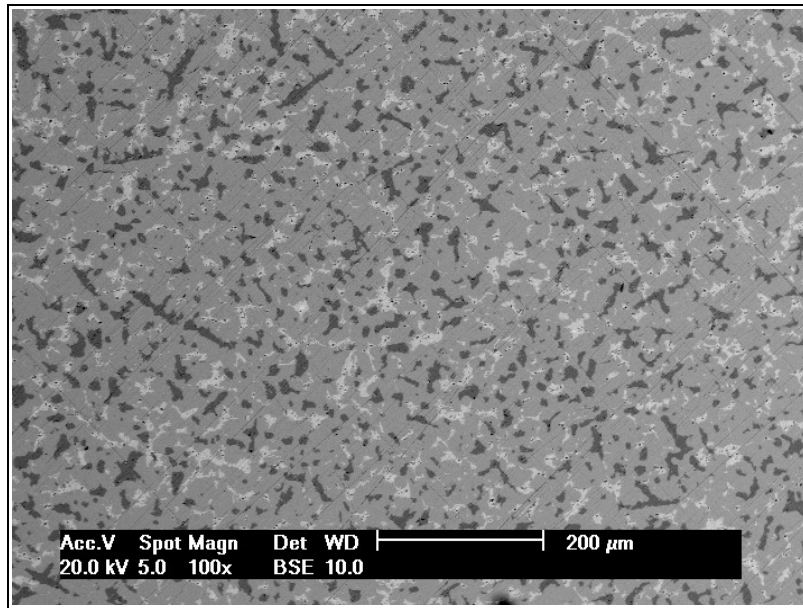


Figura 18: Micrografia obtida por MEV do lingote $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ antes do processo de homogeneização.

Podemos observar a presença de três texturas distintas na imagem obtida; a escura (Ferro- α), a clara ($\text{SmFe}_{2,3}$) e a média ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$). A contribuição em área de cada uma destas texturas é apresentada na Tabela 3:

Tabela 3: Contribuição em área de cada fase no material da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ (SM2)

% Área	Composição da Fase
9	$\text{SmFe}_{2,3}$
82	$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$
9	Fe- α

Tabela 4: Análise elemental da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ (SM2)

Textura	At	% At		Composição da Fase	
		medido	previsto	tal como medida	de referência
Clara	Sm	26,1	25,0	SmFe_3	$\text{SmFe}_{2,3}$
	Fe	73,9	75,0		
Média	Sm	11,4	10,5	$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$
	Fe	88,6	89,5		
Escura	Sm	0,6	-	Fe- α	Fe- α
	Fe	99,4	100		

Os valores de percentual atômico medidos (Tabela 4), são obtidos através da análise realizada pela sonda EDX nas diferentes texturas encontradas na imagem, conforme a Figura 19.

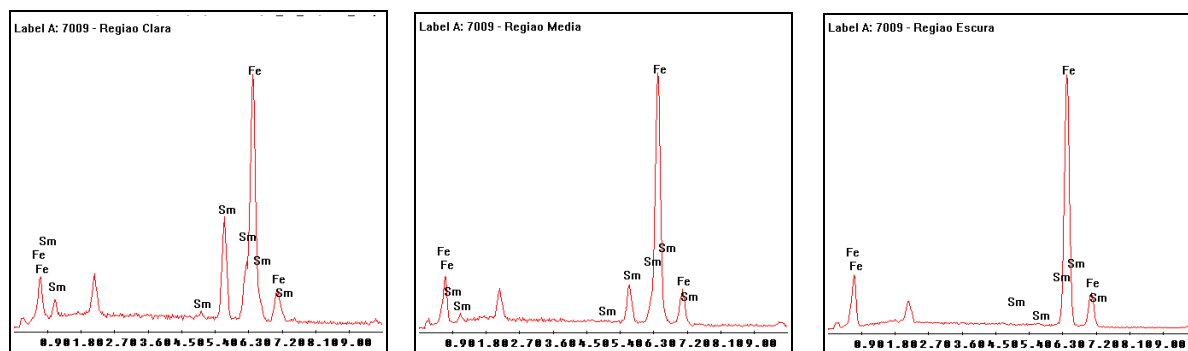


Figura 19: Espectros obtidos com a microsonda EDX das três diferentes texturas encontradas na imagem, respectivamente da região clara, média e escura.

A seguir apresentamos uma forma, que consideramos original, onde usamos o cálculo de áreas, das diferentes texturas contendo Sm e presentes em micrografias, para ponderar os pesos atômicos do Sm presente em cada textura e assim determinar a contribuição estequiométrica de Sm presente na amostra.

O fornecedor informa que, para a liga estequiométrica (SM2), temos Sm 23,99 %Wt. Nossas medidas de áreas, das diferentes texturas de micrografias obtidas no MEV, ponderando os pesos atômicos dos elementos constituintes – para a estequiometria das fases previstas – fornece um valor para o peso atômico do Sm muito próximo do valor fornecido pelo fabricante senão vejamos:

Para os 9 % em área de textura clara, temos: Sm com 47,3 %Wt. Já para os 82 % representados pela textura média temos: Sm com 24,0 %Wt. Então, ponderando os pesos atômicos com as áreas cobertas pela diferentes texturas contendo o Sm temos: $\{ (0,09 \times 47,3) + (0,82 \times 24,0) \} = 23,9 \text{ \%Wt}$, como antecipamos, um valor muito próximo ao do informado pelo fornecedor.

Por ter em conta este resultado, e outros que apresentaremos na sequência, e a relativa facilidade de obtê-lo, voltaremos a explorar este procedimento que fornecerá subsídios à análises que, pela exigüidade de nossos recursos analíticos, até então não estavam possíveis.

Difratogramas de raios x da liga, em forma de pó finamente dividido, permitem também apurar quantitativamente as fases presentes na amostra mas, para isso, é necessário conhecer a estrutura cristalina de todas as possíveis fases presentes, o que ainda não está disponível na literatura. Por este motivo, estes resultados serão utilizados visando identificar a presença percentual de Fe- α (em relação aos demais

componentes da amostra) em diferentes tamanhos de partículas de uma mesma amostra, conforme a Figura 20.

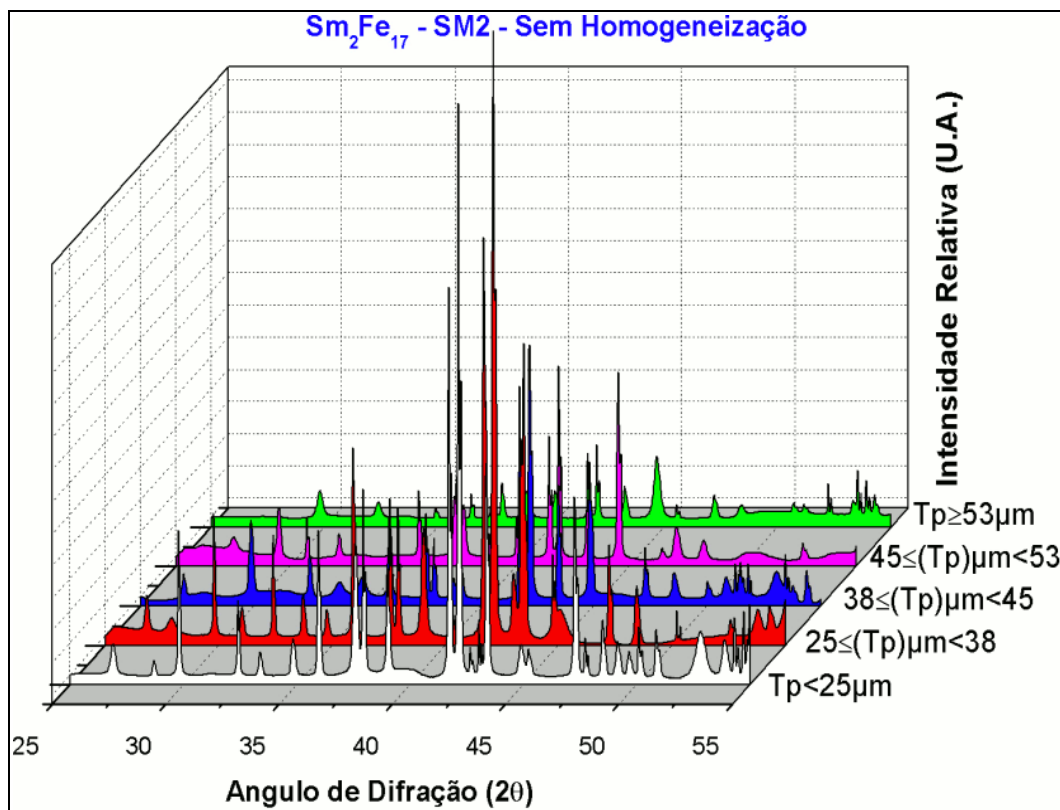


Figura 20: Resultados de difratometria de raios x da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ em diferentes tamanhos de partículas.

Observa-se que o padrão de difração é fortemente dependente da granulometria da amostra irradiada. Um ponto notável na Figura 20 é o crescimento da área sob o pico localizado no ângulo de espalhamento do Fe- α ($44,7^\circ$) em função do aumento da granulometria da amostra. Esta evidência corrobora o fato de que a moagem do material tende a produzir o caldeamento a frio do Fe- α , fazendo com que esta fase tenda a se concentrar em amostras com maior granulometria. Este fenômeno se repetirá para outras amostras, ainda que sob diferentes estequiometrias e tratamentos de homogeneização.

Embora partículas de menor granulometria possam favorecer o processo de difusão no nitrogênio na formação do intersticial, uma tal amostra apresentará uma área específica de tal ordem que a torne muito susceptível ao meio ambiente. Seu manuseio exigirá o uso de ambiente controlado (GloveBox) na moagem e em posteriores processamentos (peneiramento, aferições de massa e processamento em reator de plasma). Como não dispomos de tal equipamento, por precaução, não

foi utilizado o pó de menor granulometria com $T_p < 25\mu\text{m}$ mas sim o pó com granulometria entre $25 \leq (T_p)\mu\text{m} < 38$. Nesta faixa, a área correspondente ao pico do Fe- α é ainda muito pouco representativa em relação à área total do espectro (cerca de 1,2 %). Assim, por ter tamanho de partículas que ainda favorece a difusão do nitrogênio e por ser menos susceptível ao manuseio em ambiente não controlado, elegemos a granulometria com $25 \leq (T_p)\mu\text{m} < 38$ como a mais adequada aos nossos propósitos de produção de intersticiais.

Os espectros das diferentes amostras que selecionamos para comparações com o espectro de referência (JCPD File n.º 510910) atenderão, invariavelmente, o critério de que a granulometria está concentrada na faixa de $25 \leq (T_p) < 38\mu\text{m}$.

Na Figura 21 apresentamos na parte superior o espectro de nossa amostra e na parte inferior o de referência para a fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Embora não se possa quantificar univocamente (intensidade/posição) os picos é claramente plausível que existem divergências o bastante que justifiquem tentativas de homogeneização do material estequiométrico SM2 tal como fundido.

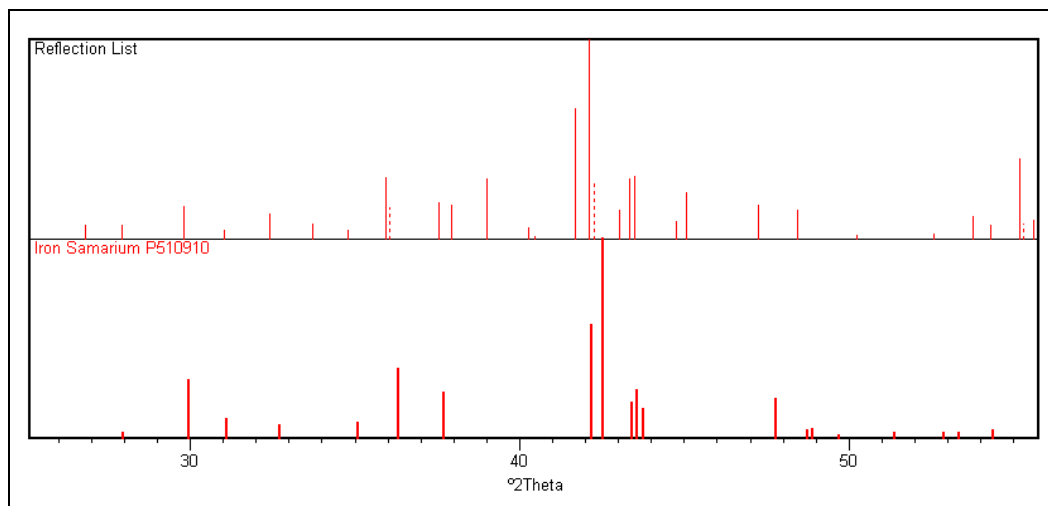


Figura 21: Aferição entre a referência JCPD File n.º 510910 ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$) e as reflexões obtida para a liga (tal como fundida) com tamanho de partículas $25 \leq (T_p) < 38\mu\text{m}$.

4.1.2 – Processo de homogeneização em forno convencional

Em um dos processos de recozimento efetuado, foi utilizado um forno convencional (sem controle da atmosfera), com a amostra sendo envolta em uma folha de tântalo e selada em um tubo de quartzo. Neste processo o tempo de processamento e a temperatura foram: $T = 1,27 \cdot 10^3 \text{ K}$ e $t = 6,0 \cdot 10^5 \text{ s}$ (7 dias).

Após o recozimento constatamos: a presença de fases ricas em Sm para quase 0%; a presença da fase Fe- α para 4%; sobrando um total de 96% da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. A Figura 22 e as Tabelas 5 e 6 ilustram os resultados de MEV e a Figura 23 ilustra o resultado de DRX para a liga após esse processo homogeneização:

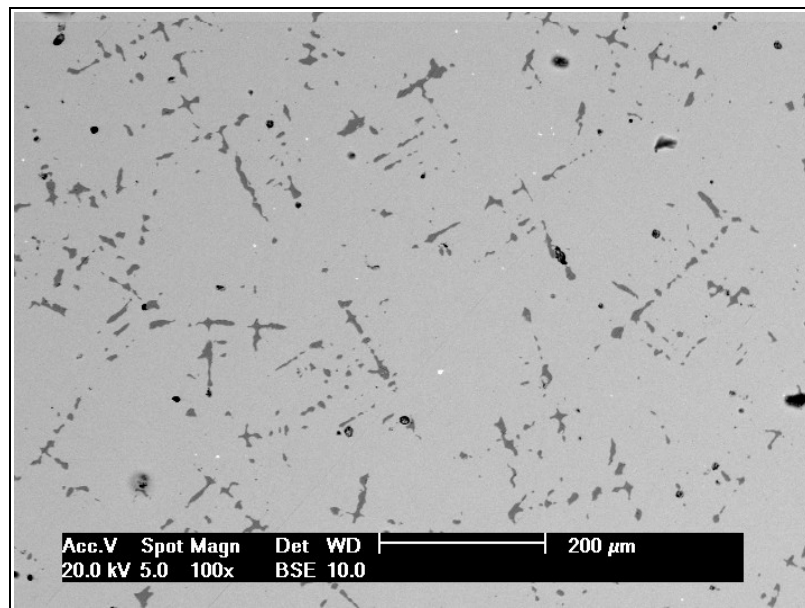


Figura 22: Micrografia obtida por MEV do lingote $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ após o processo de homogeneização em forno convencional.

Observa-se aqui, majoritariamente, a presença de duas texturas distintas. A escura (Ferro- α) e a textura média e predominante ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$). Nota-se ainda a presença de alguns raros pontos (<1%) de textura clara ($\text{SmFe}_{2,3}$).

Tabela 5: Contribuição em área de cada fase no material da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ (SM2)

% Área	Composição da Fase
<1	$\text{SmFe}_{2,3}$
96	$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$
4	Fe- α

Observamos assim uma clara redução das fases de não interesse ($\text{SmFe}_{2,3}$ e Fe- α) e o crescimento da fase desejada ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$). Deve-se ponderar ainda, se temos em conta a estequiometria de partida do lingote, que a 'sobra' de 4 % em área da fase Fe- α está evidenciando o problema da perda de Sm durante a homogeneização. Pelo método de ponderação de áreas, que antes apresentamos, é possível quantificar as perdas de Sm. Neste caso o valor que apuramos para a

presente estequiometria do Sm é de 23,2 %Wt. Este dado nos fornece uma possibilidade para quantificar a perda de Sm devida ao processo de homogeneização: $(23,9 - 23,2) = 0,7$ %Wt. Este é um novo resultado que ajuda a enriquecer a discussão sobre este fenômeno de tão difícil quantificação. Ao longo de nossa discussão nos reportaremos às alternativas para contornar esta dificuldade.

Tabela 6: Análise elemental da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ (SM2), após homogeneização em forno convencional

Textura	At	% At		Composição da Fase	
		medido	previsto	tal como medida	de referência
Clara	Sm	32,2	33,3	SmFe_2	$\text{SmFe}_{2;3}$
	Fe	67,8	66,7		
Média	Sm	11,8	10,5	$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$
	Fe	88,2	89,5		
Escura	Sm	-	-	Fe- α	Fe- α
	Fe	100	100		

Os resultados obtidos com os difratogramas de raios x também nos mostram a existência de outras fases além da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, evidenciado principalmente nos tamanhos de partículas maiores, onde o pico representativo da fase Fe- α é notável. No intervalo de partículas entre 25 μm e 38 μm nota-se que o pico representativo da fase Fe- α tem área $\approx 0,7$ % em relação à área total do espectro.

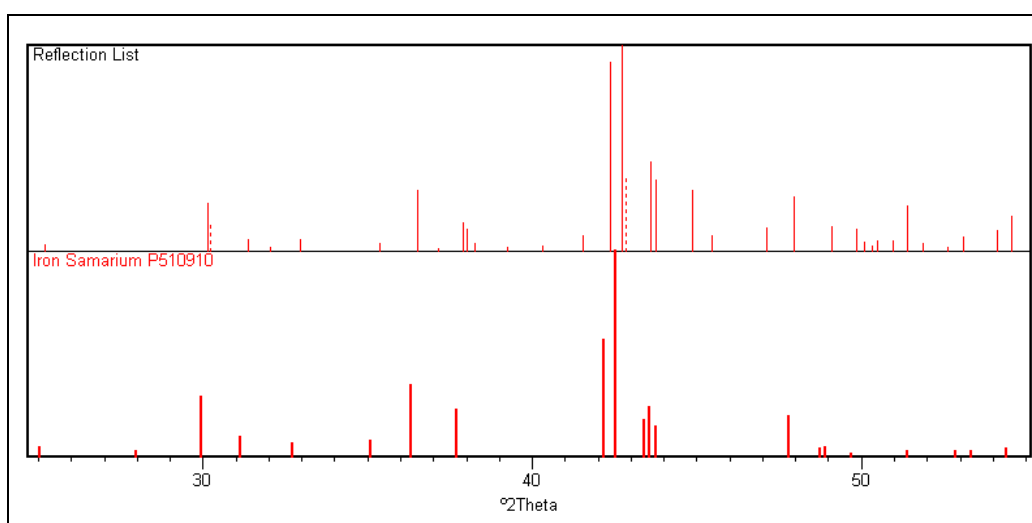


Figura 23: Aferição entre a referência JCPD File n.º 510910 ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$) e as reflexões obtida para a liga homogeneizada em forno convencional.

A presença das fases ricas em Sm na liga, após o processo de recozimento, mesmo que em quantidades menores do que 1 % é notada e isso pode afetar o

processamento no reator de plasma, visando a modificação intersticial, o que será realizado mais tarde. Isso será notável, principalmente quando do processamento de partículas grossas (lingotes) no reator de plasma. A presença destas fases ricas é um fator determinante nas formações de trincas causadas pelo hidrogênio.

4.1.3 – Processo de homogeneização em forno de alto vácuo

Um outro processo escolhido foi o de homogeneização via recozimento da liga em forno de alto vácuo ativo, ao qual submetemos a liga. No processo: a temperatura foi de aproximadamente $T = 1,27 \cdot 10^3$ K e o tempo por um período de também $6,0 \cdot 10^5$ s (7 dias). Este processo foi realizado em um forno de alto vácuo, onde a pressão média no interior do forno (compartimento onde fica a amostra) é de aproximadamente 10^{-5} Pa (10^{-7} Torr). Com esse procedimento, obtivemos os seguintes resultados para as áreas das diferentes texturas: redução para 0% da presença de fases ricas em Sm; para 4% a presença de fase Fe- α , sobrando um total de 96% da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Seguem resultados de MEV e DRX para a liga após esse processo homogeneização:

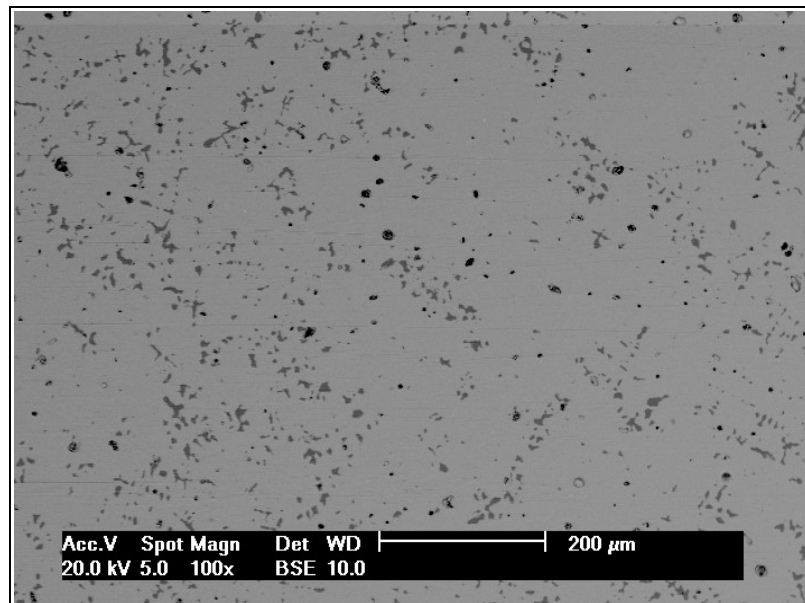


Figura 24: Micrografia obtida por MEV do lingote $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ após o processo de homogeneização em forno de alto vácuo.

Observamos aqui a presença de duas texturas distintas. A textura escura representado a existências da fase Fe- α e a textura média e predominante, representativa da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Os percentuais em área de cada fase são:

Tabela 7: Contribuição em área de cada fase no material da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ (SM2)

% Área	Composição da Fase
0	$\text{SmFe}_{2;3}$
96	$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$
4	Fe- α

Tabela 8: Análise elemental da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ (SM2), após homogeneização em forno de alto vácuo

Textura	At	% At		Composição da Fase	
		medido	previsto	tal como medida	de referência
Clara	Sm	-	-	SmFe_3	$\text{SmFe}_{2;3}$
	Fe	-	-		
Média	Sm	11,4	10,5	$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$
	Fe	88,6	89,5		
Escura	Sm	-	-	Fe- α	Fe- α
	Fe	100,0	100		

Aqui também é observada a presença de fases Fe- α após o recozimento e a extinção das fases ricas em Sm. Neste caso a perda de Sm foi ainda mais evidente, e se realizamos os mesmos cálculos estequiométricos utilizados antes do processo de recozimento, conclui-se que dos 23,9 %Wt de Sm presente na liga antes da homogeneização, agora restam 23,0 %Wt de Sm. Assim, neste caso a perda é de 0,9 %Wt. Rigorosamente este resultado apenas confirma a expectativa de que o uso de vácuo ativo tende a aumentar a perda de Sm durante a homogeneização.

Dos resultados de DRX da liga entre $25 \leq (Tp)\mu\text{m} < 38$ (Figura 25), podemos notar uma área de 1,1 % sob o pico representativo da fase Fe- α em relação ao a área total sob o espectro.

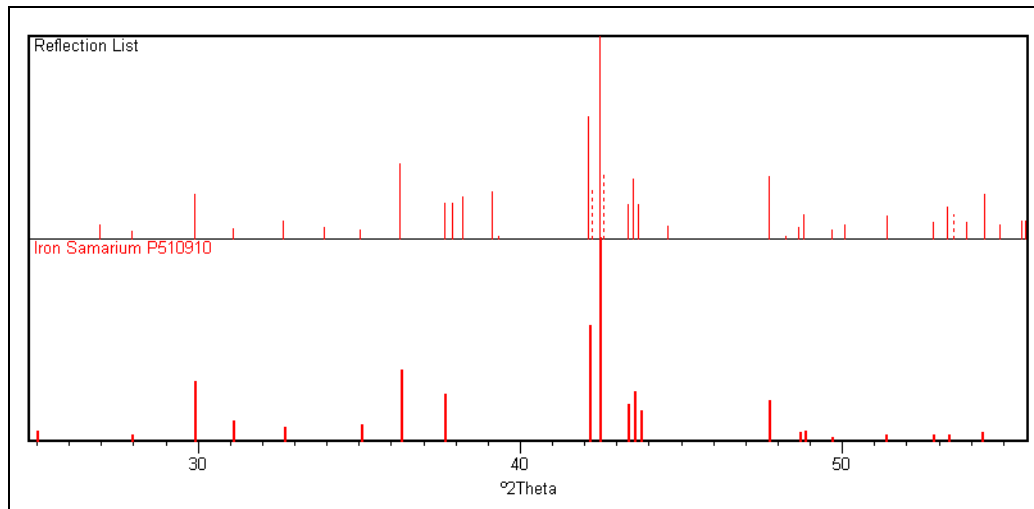


Figura 25: Aferição entre a referência JCPD File n.º 510910 ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$) e as reflexões obtida para a liga homogeneizada em forno de alto vácuo.

Mesmo tendo obtido sucesso nos processos de homogeneização da liga estequiométrica, através de recozimento, não pudemos ter um controle apurado dos ganhos ou perdas de massa durante este recozimento. Podemos creditar a extinção das fases ricas em Sm à sua recombinação com o Fe livre ($\text{Fe-}\alpha$), formando assim a fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, mas devemos também dar um crédito para as perdas de Sm para o meio, principalmente nas fronteiras físicas do lingote, durante o recozimento.

A Figura 26 ilustra a fronteira de um fragmento da liga estequiométrica SM2, após o processo de homogeneização via recozimento.

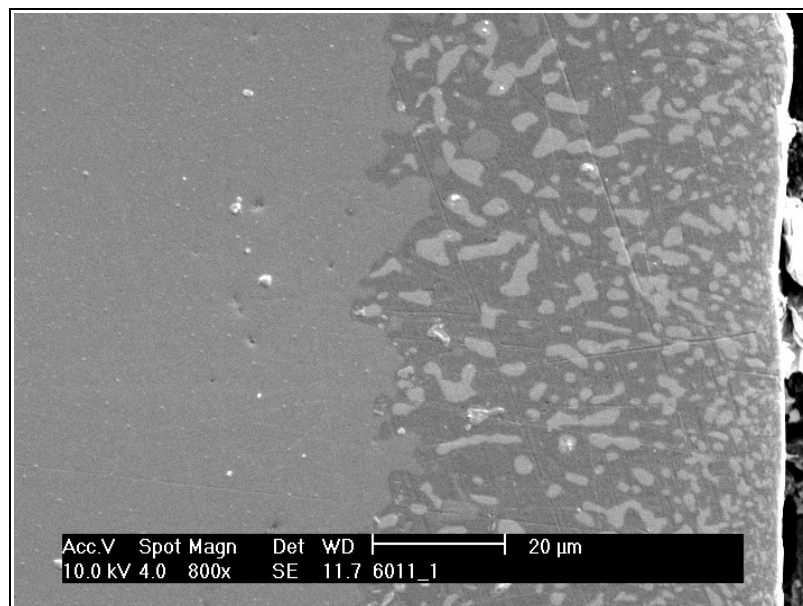


Figura 26: Micrografia obtida por MEV da parte externa do lingote $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ estequiométrico após processo de homogeneização em forno de alto vácuo.

Na metade esquerda da Figura 26 (interior do lingote), notamos a predominância da fase com textura média, correspondente à fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, já na outra metade, à direita (fronteira física do lingote), notamos a predominância das fases com texturas escuras ($\text{Fe-}\alpha$) e com texturas claras ($\text{SmFe}_{2,3}$) e raras partes de textura média ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$). Isso serve para ilustrar a migração das fases ricas em Sm na direção da superfície. Essa migração acontece até que as fases $\text{Fe-}\alpha$ formem uma 'barreira intransponível' para as fases ricas em Sm, forçando assim a recombinação entre as duas fases.

Isso é notável em uma região de aproximadamente 60 μm de profundidade a partir das fronteiras do lingote, após tal profundidade, a liga apresenta a condição de homogeneidade esperada, com predominância da fase de textura média ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$).

Após dois diferentes tipos de processo de homogeneização, via recozimento, terem sido realizados e apresentarem resultados semelhantes e favoráveis ao processamento em reator de plasma, precisamos adotar um dos dois processos como padrão a ser seguido com a liga de diferente estequiometria (SM6).

Os dois fornos utilizados nas homogeneizações citadas estão disponíveis em nosso grupo de trabalho, porém a homogeneização em forno convencional requer cuidados na preparação das amostras e exige uma logística mais elaborada. Principalmente na questão de selagem do tubo de quartzo sob vácuo, o que requer equipamentos não tão acessíveis em nosso grupo de pesquisa.

Um outro fator determinante foi a indisponibilidade de folhas de tântalo para novos processos de recozimento utilizando este forno. Por estas questões, decidimos que os próximos processos de homogeneização da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, via recozimento, seriam realizados utilizando o forno de alto vácuo, por ter se mostrado mais eficaz quando o forno convencional.

Além disso, tentou-se ainda uma redução no tempo do processamento de homogeneização da liga de $6,0 \cdot 10^5$ s (7 dias) para $3,5 \cdot 10^5$ s (4 dias), permanecendo neste caso na mesma temperatura de $1,27 \cdot 10^3$ K no forno de alto vácuo. Esta condição segue orientação da literatura que prevê que a redução de tempo de homogeneização pode reduzir as perdas de Sm. Isso efetivamente é o que observa-se se consideramos a homogeneidade da liga mostrada pela Figura 27.

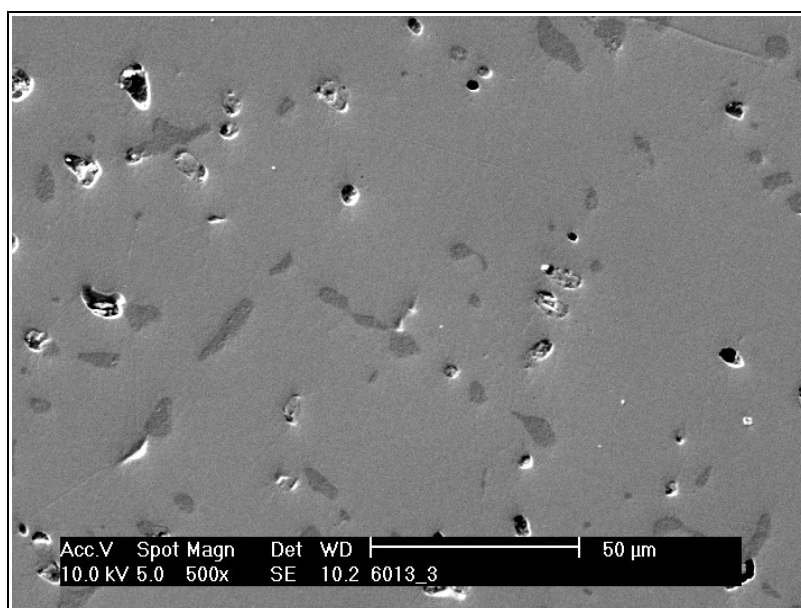


Figura 27: Micrografia obtida por MEV da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ após a homogeneização de 4 dias.

Observa-se aqui, também a presença de somente duas texturas distintas. A textura escura representado a existências da fase $\text{Fe-}\alpha$ (com percentual menor que nos casos anteriores) e a textura média e predominante, representativa da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Dos percentuais de cada fase apresentados na Tabela 9 pode-se calcular que para esta homogeneização a presença de Sm após o recozimento foi de 23,4 %Wt, contra os 23,0 %Wt de Sm do recozimento com maior duração de tempo (7 dias). Assim neste caso a perda de Sm é de apenas 0,5 %Wt em relação à liga antes da homogeneização. Há aqui que se notar que, o tempo de processamento gasto na homogeneização, parece ser um dos parâmetros mais relevante a afetar as perdas de Sm durante o processo, notadamente mais relevante do que a confinção da amostra em ambiente isolado (tubo de quartzo).

Tabela 9: Contribuição em área de cada fase no material da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ (SM2)

% Área	Composição da Fase
0	$\text{SmFe}_{2;3}$
97	$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$
3	$\text{Fe-}\alpha$

Neste caso de homogeneização com redução no tempo do recozimento, análises de MEV foram realizadas também com o intuito de investigar a formação de poros na amostra e uma possível relação dos poros com as fases $\text{Fe-}\alpha$. Por isso, na

imagem acima o aumento é maior (500x) do que as micrografias de MEV apresentadas até aqui (100x). Também optou-se pela mudança no modo de espalhamento de elétrons, pois com o modo SE (*Scattering Electrons*) podemos ter uma noção de profundidade (3D) diferenciando assim a textura escura (fase Fe- α) do sombreado devido à profundidade dos poros, o que é uma contribuição importante para efeito de quantificação dos percentuais de áreas envolvidas nas diferentes texturas.

Além disso, podemos comparar curvas de desmagnetização obtidas no VSM para amostras homogeneizadas durante $6,0 \cdot 10^5$ s (7 dias) com as homogeneizadas durante $3,5 \cdot 10^5$ s (4 dias), conforme a Figura 28. Em ambos os casos foram utilizadas amostras com tamanho de partículas entre 25 μm e 38 μm conforme mostra a figura abaixo:

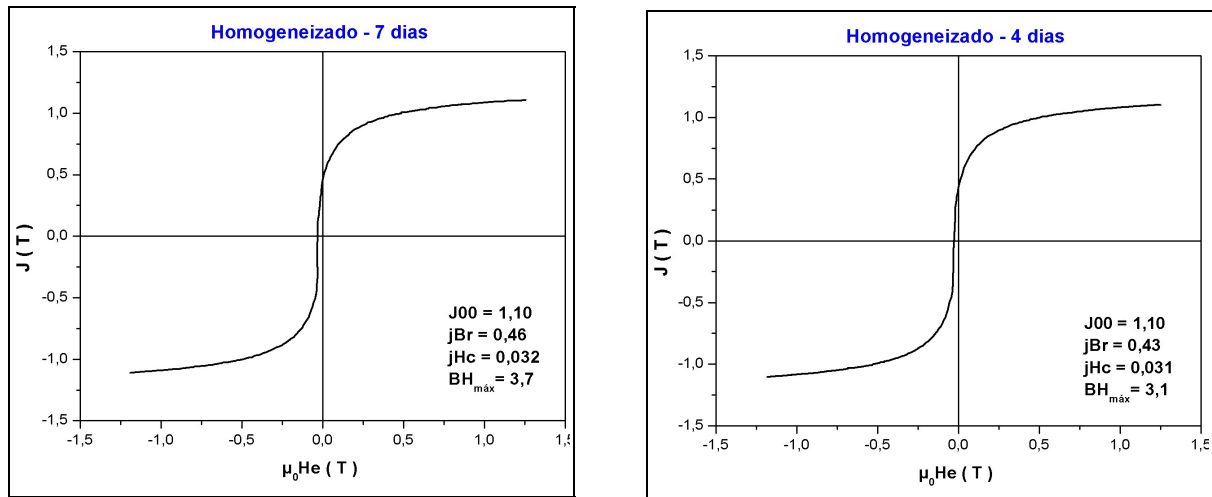


Figura 28: Curvas de desmagnetização (VSM) da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, homogeneizada durante 7 e 4 dias.

Pode-se notar através das curvas de desmagnetização que em ambos os casos de homogeneização, as amostras apresentam resultados semelhantes, do ponto de vista das figuras de mérito magnético de nosso interesse.

4.2 – HOMOGENEIZAÇÃO DA LIGA $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ HIPER-ESTEQUIOMÉTRICA (24,65 %WT Sm)

4.2.1 – Caracterização inicial da Liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ hiper-estequiométrica

Antes de qualquer homogeneização da liga hiper-estequiométrica (SM6), foi realizada uma caracterização para podermos nos certificar das condições iniciais de homogeneidade da liga e após isso, partimos para o recozimento propriamente dito.

Da caracterização inicial, pudemos concluir que as condições de homogeneidade neste caso possuem mais dificuldades ainda do que a liga estequiométrica (SM2), conforme figura à baixo:

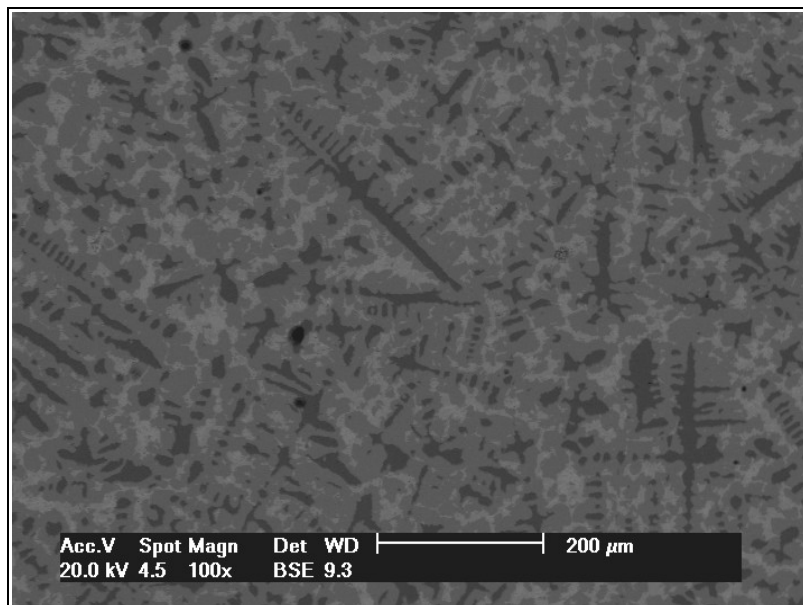


Figura 29: Micrografia obtida por MEV do lingote $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ hiper-estequiométrico.

Como observado no caso da liga estequiométrica, tal como fundida, neste caso também observamos a presença de três texturas distintas. A escura ($\text{Fe-}\alpha$), a média e predominante ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$) e a textura clara ($\text{SmFe}_{2,3}$). Porém, aqui as contribuições de cada uma das três texturas são bem diversas, conforme resumido na Tabela 10.

Tabela 10: Contribuição em área de cada fase no material da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ (SM6)

% Área	Composição da Fase
18	$\text{SmFe}_{2,3}$
66	$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$
16	$\text{Fe-}\alpha$

Tabela 11: Análise elemental da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ (SM6) hiper-estequiométrica, sem homogeneização.

Textura	At	% At		Composição da Fase	
		medido	previsto	tal como medida	de referência
Clara	Sm	26,0	25,0	SmFe_3	$\text{SmFe}_{2,3}$
	Fe	74,0	75,0		
Média	Sm	11,2	10,5	$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$
	Fe	88,8	89,5		
Escura	Sm	0,3	-	$\text{Fe-}\alpha$	$\text{Fe-}\alpha$
	Fe	99,7	100		

Um fato notável é que para um aumento percentual ao redor de meio por cento ($\approx 0,6\%$) na concentração do Sm na liga SM6, (em relação ao caso estequiométrico SM2) resulta num aumento percentual de área da fase clara de 10%. (Em SM6 área de fases ricas, corresponde a 18% enquanto que em SM2 a área não maior que 8%.) . Também a textura negra, representativa de ferro livre, sofreu um aumento ao redor de 8 %. Isto é, pequenas variações nos percentuais atômicos nos componentes de partida afetam de modo sensível a homogeneidade da liga resultante da fusão. Este fato parece ter desdobramentos notáveis sobre as diferentes etapas de processamentos a que a liga será submetida, conforme se discutirá brevemente a seguir.

Especificamente neste caso, pudemos notar ainda uma diferença sutil na textura clara, representativa das fases ricas em Sm ($\text{SmFe}_{2,3}$). Mesmo com as dificuldades operacionais do equipamento, pudemos alcançar alguma informação sobre a estequiometria de cada uma das duas texturas chamadas até então de textura clara. Concluímos que a mesma é na verdade composta predominantemente pela fase SmFe_3 (95 % textura cinza clara) e com uma presença débil da fase SmFe_2 no seu interior (5 % textura quase branca), conforme documentado na Figura 30.

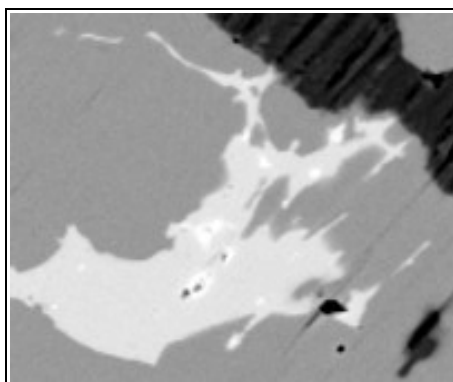


Figura 30: Detalhe da micrografia obtida por MEV do lingote $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ hiper-estequiométrico.

Considerando-se então a presença de três diferentes fases contendo Sm (SmFe_2 , SmFe_3 e $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$), e usando nossa ponderação de áreas já apresentada, se alcança neste caso que a presença de Sm é de 24,5 %Wt, quando o valor informado pelo fabricante para a liga hiper-estequiométrica (SM6) é de 24,65 %Wt de Sm. Temos aqui que considerar que os resultados de análise elemental mostram um surpreendente valor de 0,3 %At para Sm na fase de Fe- α o que talvez possa justificar a discrepância de 0,1 %Wt de Sm entre nosso valor e o proposto pelo fabricante.

Os resultados de DRX da liga em forma de partículas finamente divididas nos mostram a presença do pico representativo da fase Fe- α evidenciando assim as dificuldades na condição de homogeneidade da liga observada no MEV. No intervalo de partículas entre 25 μm e 38 μm observamos cerca de 0,8 % de área do pico representativo da fase Fe- α em relação à área total do espectro. Porém, neste caso, abriu-se pela primeira vez a oportunidade de análise da liga em forma de partícula grossa no difratômetro de raios x.

Quando isto é feito, o que se observa é a presença atenuada de dois picos na região onde deveria aparecer o pico representativo da fase Fe- α em detrimento de picos representando outras fases, como as fases ricas em Sm e a fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Estes picos foram identificados como sendo uma fase formada por Fe e N.

Como não conhecemos os detalhes finos destas fases, não pudemos quantificá-las e nem identificá-las com exatidão. Mas com os padrões (JCPD File) que temos disponíveis, podemos concluir que se trata de uma fase FeN_x ($0,03 < x < 0,09$) (JCPD Files: 752127 ,752129 ,752131 ,752136 ,752137 ,752138 ,752143). Infelizmente, devido a exigüidade de dados disponíveis para a liga, não fomos

capazes de formular uma explicação plausível para dar conta do espectro de raios x encontrado para esta liga (SM6) em forma de partícula grossa. Assim apenas registramos a coincidência entre os espectros de FeNx com o que obtivemos da irradiação de nossa amostra. Vale notar que, a par de nossos esforços, não tivemos êxito em encontrar suporte bibliográfico que pudesse elucidar os motivos teriam orientado os autores das referidas cartas para ligas FeNx, terem cogitado sobre os índices fracionários ($0,03 < x < 0,09$) tão incomum para o nitrogênio.

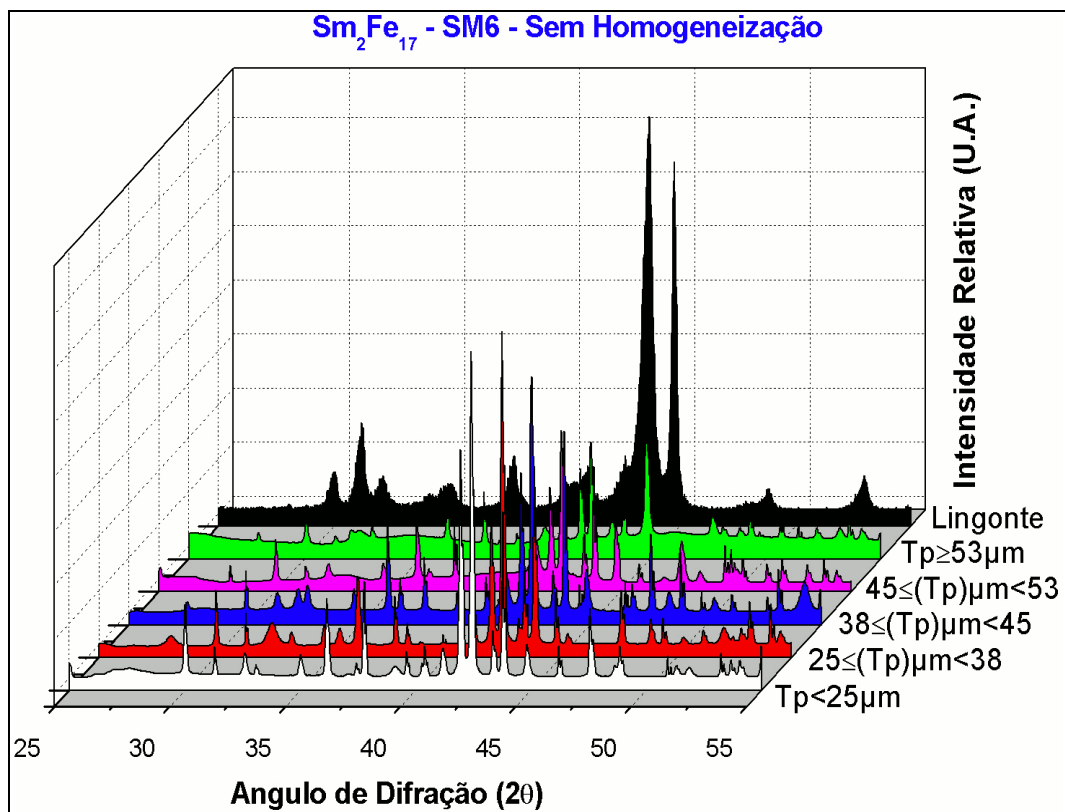


Figura 31: Resultados de difratometria de raios x da liga Sm₂Fe₁₇ hiper-estequiométrica em diferentes tamanho de partículas.

Na comparação da liga pulverizada, com tamanho de partículas entre 25 μm e 38 μm, o pico representativo da fase Fe-α não é tão evidente pois conforme já foi discutido, a existência desta fase deve ter ficado nas granulometrias mais grossas durante o processo de moagem e peneiramento.

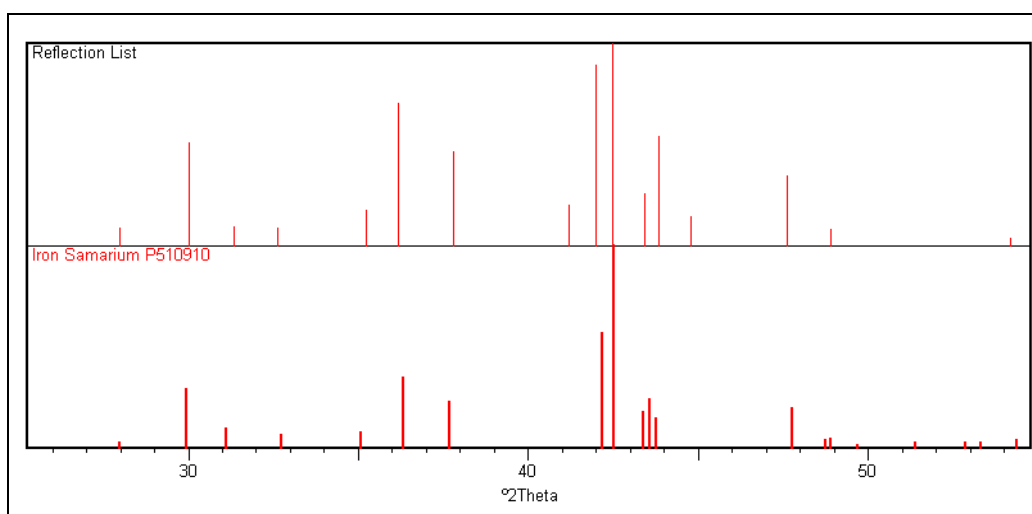


Figura 32: Aferição entre a referência JCPD File n.º 510910 ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$) e as reflexões obtida para a liga hiper-estequiométrica.

4.2.2 – Processo de homogeneização em forno de alto vácuo da liga hiper-estequiométrica

Partimos então para o recozimento, utilizando o mesmo forno de alto vácuo utilizado na liga estequiométrica (SM2), durante um período de $t = 6,0 \cdot 10^5$ s (7 dias) à uma temperatura média de $1,27 \cdot 10^3$ K.

Após a homogeneização, observou-se a redução das fases de não interesse e um aumento da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, de nosso objetivo. A área de fase rica em Sm ($\text{SmFe}_{2,3}$) foi reduzida para 2% enquanto que a de fase do Fe livre (Fe- α) reduziu para cerca de 1%. Já para a fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, o percentual em área encontrado agora foi de 97%, como pode ser calculado da micrografia de MEV. A quantidade estimada de Sm neste caso é de 24,3 %Wt. Assim fica evidenciado uma perda de Sm de apenas 0,2 %Wt. O aspecto notável aqui parece ser para o caso SM6 as perdas foram bem menores que para o caso SM2, e que mesmo após a homogeneização ainda se pode medir ao redor de 2 % de área ocupada pelas fases ricas. Por outro lado consideramos relevante salientar que, após o recozimento, não foi mais possível observar a presenças de diferentes texturas claras, distinguindo fases SmFe_2 e SmFe_3 .

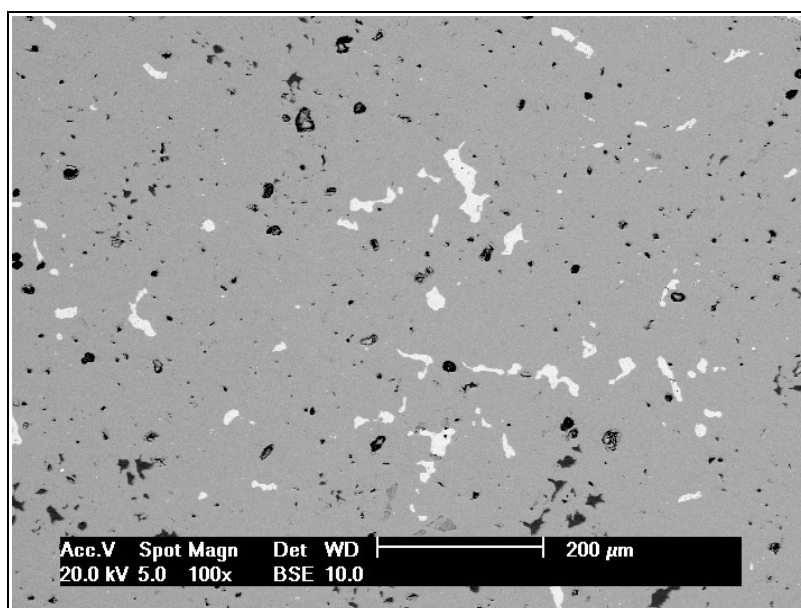


Figura 33: Micrografia obtida por MEV do lingote $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ hiper-estequiométrico, após o recozimento em forno de alto vácuo.

Neste caso também pudemos observar a presença das três texturas distintas. A textura escura, representando a fase $\text{Fe-}\alpha$ e também poros na nossa amostra, a textura média e predominante representado a fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ e por último a textura clara representando as fases ricas em Sm ($\text{SmFe}_{2,3}$).

Tabela 12: Contribuição em área de cada fase no material da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ (SM6)

% Área	Composição da Fase
2	$\text{SmFe}_{2,3}$
97	$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$
1	$\text{Fe-}\alpha$

Tabela 13: Análise elemental da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ (SM6) hiper-estequiométrica, após o processo de homogeneização em forno de alto-vácuo.

Textura	At	% At		Composição da Fase	
		medido	previsto	tal como medida	de referência
Clara	Sm	25,8	25,0	SmFe_3	$\text{SmFe}_{2,3}$
	Fe	74,2	75,0		
Média	Sm	11,3	10,5	$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$
	Fe	88,7	89,5		
Escura	Sm	-	-	-	$\text{Fe-}\alpha$
	Fe	-	100		

Os resultados de DRX mostram que nas granulometrias mais grossas, o pico representativo da fase Fe- α é notável, conforme o esperado devido ao processo segregador derivado do caldeamento a frio. Na granulometria entre 25 μm e 38 μm nota-se cerca de 0,4 % de área referente ao pico representativo da fase Fe- α em relação à área total do espectro. Na Figura 34 podemos observar a comparação deste espectro com a carta de referência para a fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$:

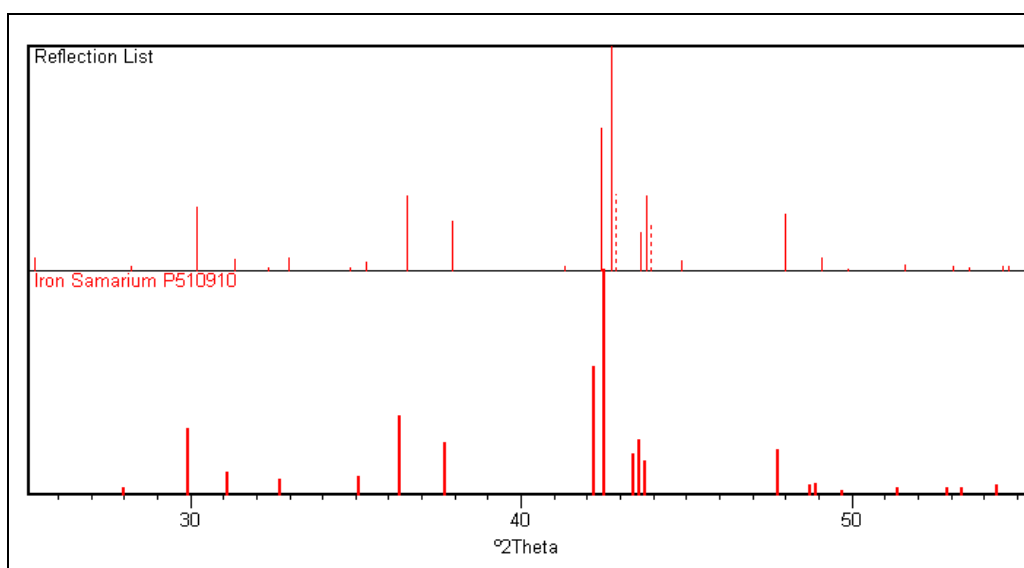


Figura 34: Aferição entre a referência JCPD File n.º 510910 ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$) e as reflexões obtida para a liga hiper-estequiométrica após o recozimento.

4.3 - OTIMIZAÇÃO DO PROCESSAMENTO EM REATOR DE PLASMA

Após a homogeneização da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ demos início ao processamento em reator de plasma para a introdução do nitrogênio intersticial. Neste processamento temos o controle das variáveis: tempo, temperatura e pressão de processamento além do controle da ponderação de misturas gasosas introduzidas no reator.

As condições de processamento seguiram as condições expostas no item 3.3.3 (Tabela 2), porém, cabe ressaltar que alcançamos resultados significativos com uma redução pela metade do tempo da Etapa 2 em alguns processamentos no reator de plasma. Todavia, por falta de tempo, estas condições especiais não puderam ser completamente exploradas.

Dados obtidos através de aferições de massa antes e após o processamento nos dão uma estimativa da eficiência do nosso processamento. Sabemos, através de cálculos dos pesos atômicos dos elementos constituintes, que para a formação do intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($x \approx 3$) o aumento de massa deva ser da ordem de 3%. Isso pode ser ilustrado no gráfico abaixo onde mostramos o comportamento da polarização na direção de fácil magnetização, a polarização na direção de difícil magnetização e também a diferença entre elas ($\Delta J = J_{00} - J_{90}$) em função do aumento de massa da amostra após o processamento no reator de plasma.

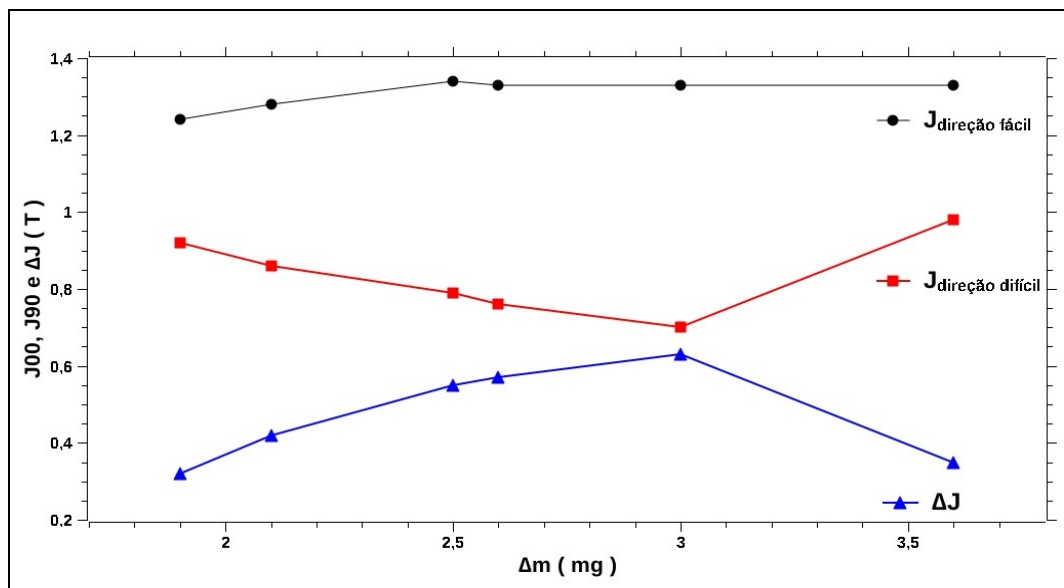


Figura 35: Relação entre o aumento de massa e algumas figuras de mérito magnético.

Os melhores resultados das propriedades magnéticas foram obtidos com o intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, onde $x \approx 3$, conforme mostra a Figura 35, onde a polarização espontânea na direção de fácil magnetização (J_{00}), na direção de difícil magnetização (J_{90}) e também diferença entre estas duas medidas (ΔJ), nos dá alguma informação qualitativa acerca da anisotropia do material.

4.3.1 – O processamento em plasma da liga pulverizada

Uma das primeiras etapas do trabalho foi realizar alguns processamentos da liga mãe na pós-descarga de plasma, para nos certificarmos da eficácia do processamento e para termos parâmetros de comparação com o processamento em plasma da liga após os processos de homogeneização.

O conjunto de dados obtidos no VSM com esses materiais (não homogeneizado e homogeneizado), perfazem um total de aproximadamente duas centenas de amostras. Se temos em conta que cada amostra, ao longo do processamento e medidas, gera mais de duas dezenas de parâmetros de controle/caracterização, não será difícil anteciper a necessidade de buscar instrumentos que, além de permitir acesso rápido, forneçam informação suficiente para análises das figuras de mérito alcançadas e dos processos desenvolvidos. Após diversas tentativas, buscando instrumentalização que operacionalizasse nosso propósito, optamos por uma planilha eletrônica cuja versatilidade parece satisfazer nossas necessidades de manuseio com tal volume de dados. No Apêndice C apresentamos a planilha na forma impressa.

Os resultados dispostos na forma de planilhas nos permitem agora analisar um conjunto de resultados selecionados e filtrá-los de acordo com a figura de mérito magnético ou ainda condição de processamento de nosso interesse.

Para ilustrar as potencialidades fornecemos a seguir exemplos concretos. Como primeiro exemplo separamos resultados de um dado conjunto de amostras da liga estequiométrica, sem processo de recozimento, e processadas no reator de plasmas sob as mesmas condições e as classificamos em ordem crescente pelos valores de coercividade (jH_c), conforme a Tabela 14.

Tabela 14: Algumas figuras de mérito magnético de amostras processadas em plasma

	J00	J90	ΔJ	jH_c	Br	$Bh_{m\acute{a}x}$
VSM113	1,28	0,72	0,56	0,090	0,94	24,3
VSM104	1,17	0,64	0,53	0,123	0,86	33,6
VSM101	1,20	0,64	0,56	0,128	0,87	33,8
VSM105	1,22	0,63	0,59	0,135	0,92	43,3
Média	1,22	0,66	0,56	0,119	0,90	33,8
Desv.Pad.	0,05	0,04	0,02	0,020	0,04	7,8

Os resultados apresentados são provenientes de curvas de desmagnetização obtidas no VSM na direção de fácil magnetização das amostras e também na direção de difícil magnetização das amostras, conforme mostra a Figura 36 que apresenta o resultado da amostra VSM101.

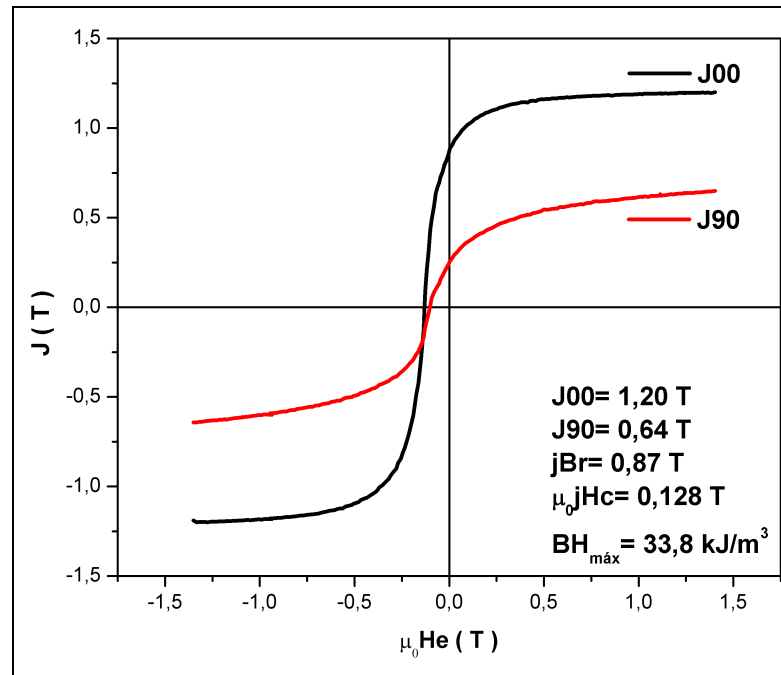


Figura 36: Gráfico de VSM da amostra VSM101, da tabela 14.

Quando analisamos os altos valores de coercividade obtidos, devemos creditar isso à existência de fases ricas em Sm na liga, que durante o processamento em plasma tendem em se fragilizar pela ação do hidrogênio.

Pois, quando efetuamos o mesmo processamento em plasma, nas mesmas condições, com a liga homogeneizada, notamos uma redução nos valores da coercividade, confirmando mais uma vez os resultados obtidos no MEV, onde vimos a presença quase nula das fases ricas em Sm após o recozimento.

Tabela 15: Algumas figuras de mérito magnético de amostras homogeneizadas e processadas em plasma

	J00	J90	ΔJ	jHc	Br	Bh_{máx}
VSM099	1,33	0,63	0,70	0,087	0,98	30,8
VSM097	1,35	0,59	0,76	0,089	1,00	35,3
VSM100	1,30	0,62	0,68	0,090	0,90	25,3
VSM098	1,39	0,63	0,76	0,096	1,01	31,1
Média	1,34	0,62	0,73	0,091	0,97	30,6
Desv.Pad.	0,04	0,02	0,04	0,004	0,05	4,1

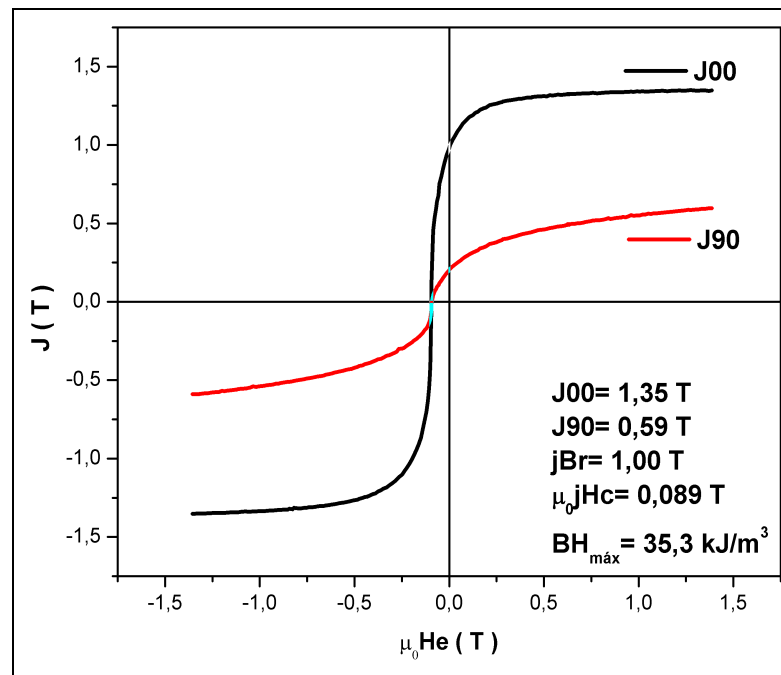


Figura 37: Gráfico de VSM da amostra VSM097 da tabela 15.

Outro ponto a ser salientado aqui é que a redução nos valores da coercividade com a liga homogeneizada é alcançada em detrimento do aumento da remanência da amostra, o que é de nosso interesse. Isso é uma evidência das dificuldades na obtenção de um 'ímã perfeito'. Existem balanços muito sutis nas figuras de mérito magnético da liga, pois quando atingimos melhorias em determinadas figuras de mérito magnético é em detrimento da degradação de outras.

Além disso, amostras provenientes da mesma liga, do mesmo processo de homogeneização e processadas em plasma nas mesmas condições, podem apresentar diferentes resultados no VSM. Por vezes essas diferenças são pequenas e insignificantes, estando dentro dos limites de erros aceitáveis para o equipamento (VSM), mas em alguns casos essas diferenças são mais acentuadas.

Quando submetemos essas amostras ao mapeamento da indução superficial (mapeamento 3D), notamos que quase sempre as dificuldades estão no processo de confecção e alinhamento das amostras. A Figura 38 mostra resultados de mapeamentos de duas amostras que deveriam ter apresentado resultados semelhantes e que, no entanto diferem entre si quando analisadas pelo VSM.

Tabela 16: Algumas figuras de mérito magnético de duas amostras submetidas ao mapeamento de indução magnética.

VSM	J00	J90	ΔJ	jHc	Br	BH _{máx}	Massa (mg)
124	1,33	0,88	0,45	0,065	0,85	12,5	23,5
125	1,35	0,71	0,64	0,076	0,90	19,8	25,0

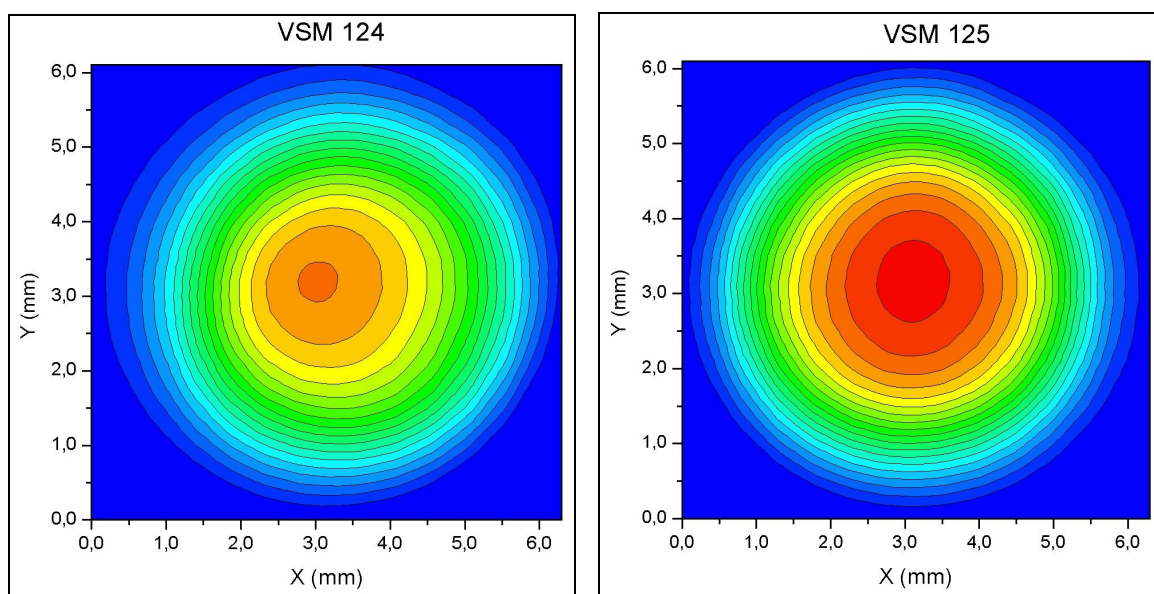


Figura 38: Resultados do mapeamento da indução nas amostras VSM124 e VSM125.

É notável, neste caso, que existe uma diferença de simetria entre as duas amostras, quando analisamos as linhas equi-indutivas ao redor do centro de simetria da semi-esfera da amostra VSM124. Uma explicação para isso é a desuniformidade na distribuição da mistura de pó/polímero na amostra VSM124, o que é refletido por esta falta de simetria.

4.3.2 – O processamento em plasma da liga em forma de partículas grossas

Alcançou-se profundidades ao redor de 150 μm na liga homogeneizada, mas deve ser salientado que mesmo tendo uma condição de homogeneidade da liga bem próxima das condições ideais para o processamento em plasma, uma parte deste alcance deve ser creditada a presença de defeitos na liga (trincas) que facilitaram a introdução do nitrogênio intersticial.

Na Figura 39, temos um exemplo da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ já homogeneizada, processada no reator de plasma em forma de partículas grossas.

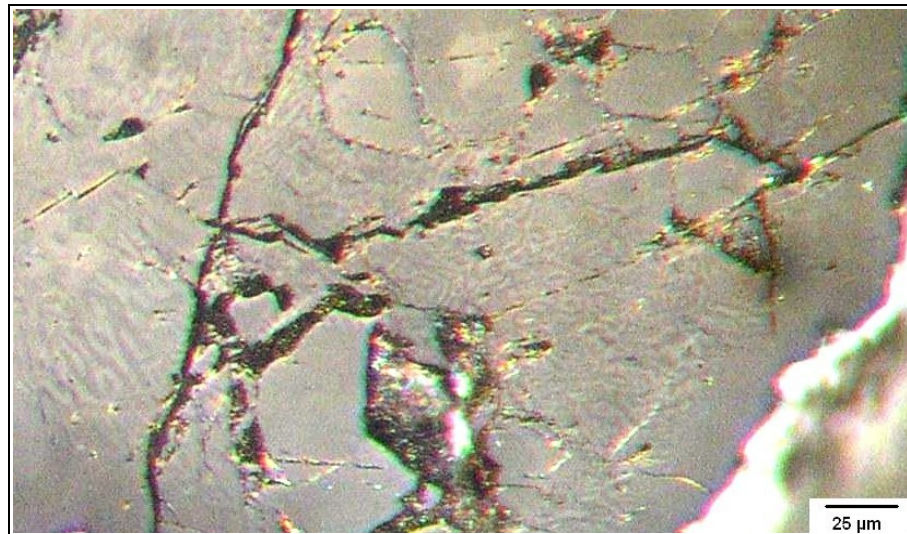


Figura 39: Formação de domínios em amostra de granulometria grossa.

Na extremidade inferior direita da figura, onde aparece a legenda, existe um parte mais brilhante que é a fronteira física (externa) do lingote processado.

Nota-se claramente a presença das trincas no interior da amostra e a formação dos domínios dá-se nas proximidades destas fronteiras físicas.

Mesmo tendo passado por um processo prévio de homogeneização, foi possível notar nos resultados de MEV a presença, mesmo que pequena, de fases ricas em Sm, que mesmo em pequenas quantidades, são grandes absorvedoras de hidrogênio, o que causa esta 'fragilização mecânica' da liga, favorecendo o aparecimento das trincas e por consequência vias de introdução do nitrogênio. Notamos em alguns casos a presença de 1% de presença das fases ricas, o que já foi suficiente para essa 'fragilização mecânica' durante a etapa inicial do processamento no reator de plasma.

4.3.3 – O papel do CH₄ e da temperatura durante a limpeza inicial

Sabe-se que temperaturas elevadas tendem a degradar a amostra através da formação de outras fases, geralmente provenientes da decomposição da fase Sm₂Fe₁₇. Essa condição determina cuidados especiais sejam tomados, durante o processamento em plasma, para a temperatura interna do reator não ultrapasse certos limites. Durante a etapa inicial do processamento em plasma, responsável pela limpeza, usamos a mistura H₂ + CH₄. Os gases são dissociados no reator gerando hidrogênio e carbono atômicos.

Durante o processamento em si (após a limpeza inicial), também devemos ter cuidado com a temperatura, mas como o nitrogênio está predominando na composição do plasma (50 sccm de N_2 para 1 sccm de H_2) a condutividade térmica da mistura, neste caso, não tem a mesma eficiência da fase inicial.

Uma outra preocupação nesta etapa do processamento também a ser monitorada é o excesso de carbono, dissociado do CH_4 . Este excesso pode formar carbonos residuais nas paredes internas do reator, dificultando assim a interação da radiação com o fluxo gasoso e também provocando acúmulo de depósito de carbono na superfície da amostra, causando uma barreira no caminho do nitrogênio atômico, prejudicando drasticamente a formação do intersticial nitrogenado. Eventualmente, pode também ocorrer uma modificação intersticial da liga através dos átomos de carbono, formando o intersticial $Sm_2Fe_{17}C_x$, que não é de nosso interesse.

De nossa experiência com a presente liga SM2 a condição ideal durante a etapa inicial de limpeza encontrada foi um fluxo de 3 sccm de CH_4 e 1 sccm de H_2 , sob uma pressão de $0,7 \cdot 10^2$ Pa e uma temperatura média de $4,1 \cdot 10^2$ K durante $3,0 \cdot 10^2$ s.

Para chegarmos nestas condições, foram experimentadas diversas variações, ficando claro que a temperatura de $4,1 \cdot 10^2$ K era um ponto crítico que não deve ser ultrapassado nesta etapa do processamento.

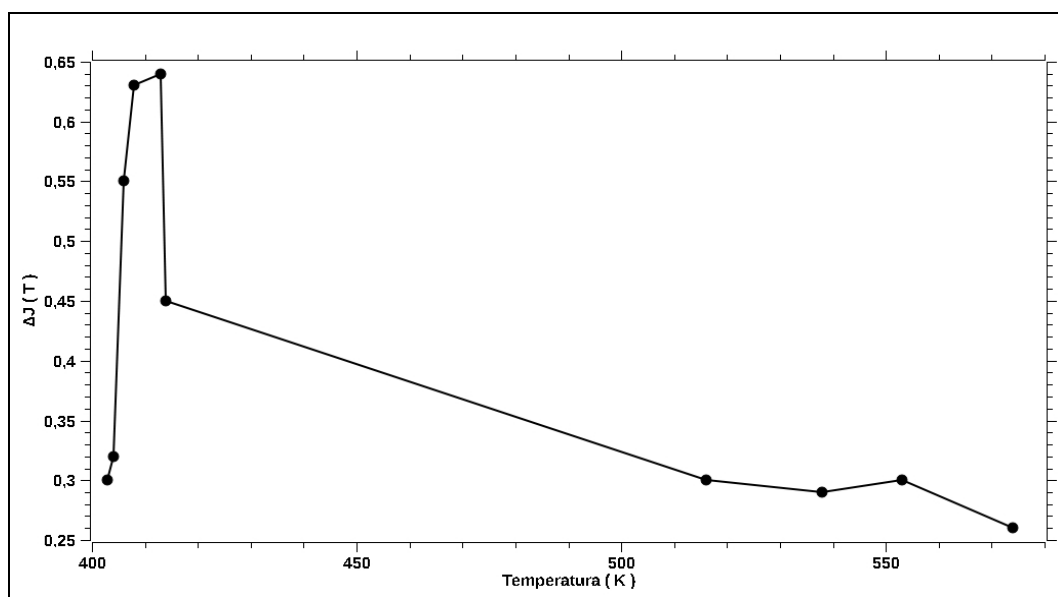


Figura 40: Relação entre o ΔJ e a temperatura durante a etapa inicial do processamento em plasma.

Temperaturas acima de $4,1 \cdot 10^2$ K numa atmosfera contendo carbono e hidrogênio degradam a liga de tal forma que o processamento posterior não traz mais efeito algum e algumas figuras de mérito magnético são adversamente afetadas.

Um exemplo disto é a diferença entre a polarização na direção de fácil magnetização (J00) e a polarização na direção de difícil magnetização (J90) que chamamos de (ΔJ) e nos dá uma idéia acerca da anisotropia da amostra. No gráfico da Figura 40 nota-se claramente que acima de $4,1 \cdot 10^2$ K as figuras de mérito magnético degradam-se fortemente, prejudicando o produto final do processamento em plasma.

4.3.4 – O tempo de processamento

Em trabalhos anteriores concluiu-se que tempos de processamento entre $3,6 \cdot 10^3$ s e $4,8 \cdot 10^3$ s seriam suficientes para a formação do intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ (Queiroz, 2002 e Felisberto, 2006).

Este trabalho baseou-se fortemente nesta informação e a maioria dos nossos ensaios foram efetuados com uma duração de $3,6 \cdot 10^3$ s, porém, ao termos atingidos resultados compatíveis com os encontrados na literatura, experimentamos algumas variações no tempo de processamento visando principalmente a diminuição do tempo total e uma otimização do processamento em plasma.

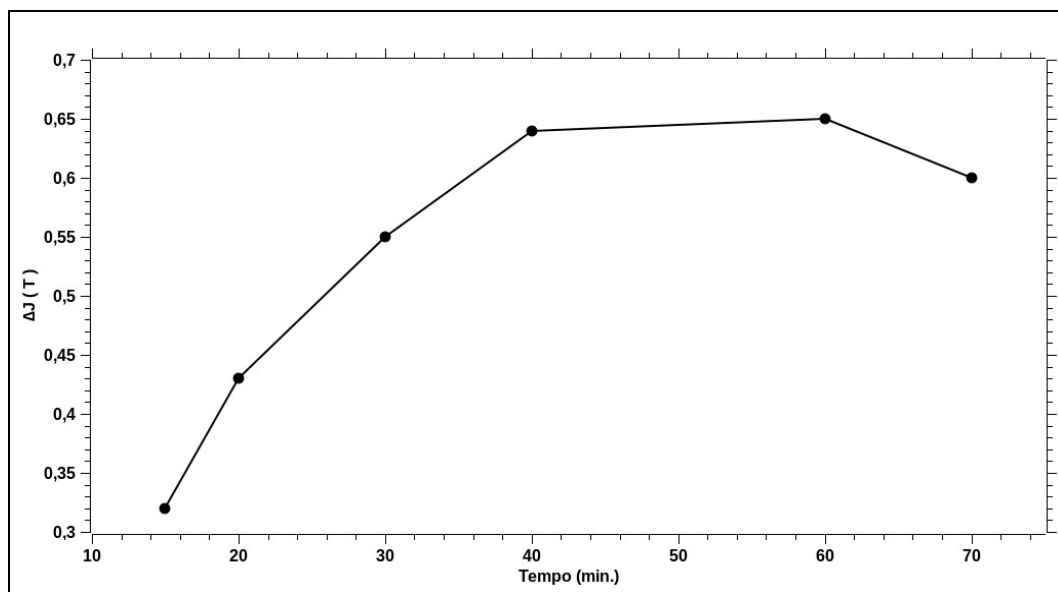


Figura 41: Relação entre o ΔJ e o tempo de processamento em plasma.

De modo que, para a liga SM2 homogeneizada, conseguimos conforme o gráfico acima, resultados comparáveis aos de nossa experiência (Felisberto, 2006) com tempos de duração próximos de $2,4 \cdot 10^3$ s (40 min). Abaixo deste tempo, ainda encontra-se valores razoáveis para tempos de aproximadamente $1,8 \cdot 10^3$ s (30 min) de processamento, mas nestas condições é provável que alguns ajustes nas condições de processamento devem ainda ser estudados visando alcançar um resultado compatível com os obtidos com o tempo de $3,6 \cdot 10^3$ s (60 min).

O intervalo de tempo entre $2,4 \cdot 10^3$ s (40 min) e $3,6 \cdot 10^3$ s (60 min) não foi investigado pois os resultados obtidos são praticamente iguais, se considerarmos o erro de nosso equipamento de medição (VSM) como sendo de 2 %.

5 - CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS

De nossa investigação sobre homogeneização, resultou que o processamento em forno com vácuo ativo, comparado com o processamento em forno convencional, (onde é imprescindível o uso de amostra encapsulada e folha de proteção de Ta), aponta que as perdas de Sm são moderadamente maiores no caso de vácuo ativo, quando tempos iguais de processamento são usados (de 0,9 %Wt para 0,7 %Wt). Todavia, quando uma redução no tempo de processamento é feita no sistema de vácuo ativo, (de 7 dias para 4 dias) as perdas de Sm são fortemente reduzidas (de 0,9 %Wt para 0,5 %Wt). Assim, por ter em conta que os produtos das homogeneizações não parecem ser afetados pela redução do tempo de processamento, e que o processo em vácuo ativo é mais vantajoso sob diversos aspectos (econômico, domínio de todas etapas, independência de materiais necessários), nossa opção recai sobre o uso de vácuo ativo para a homogeneização de amostras.

Embora tenhamos feito uma redução de quase 50% do tempo de processamento para a homogeneização sob vácuo ativo, nosso sentimento é que será possível ainda otimizar este tempo sem perda de qualidade do produto final. Todavia, por ter em conta os resultados obtidos com a liga hiper-estequiométrica (SM6), parece prudente não generalizar este pressuposto. O mais provável é que, para cada estequiometria, será possível ajustar um tempo adequado de processamento à homogeneização.

De nosso trabalho com a liga hiper-estequiométrica (SM6), concluímos que o aumento do Sm na fusão, não apresenta apenas o efeito desejável de compensar as perdas durante a homogeneização, mas que uma complexa e ainda não devidamente elucidada cinética tem lugar durante o processamento. Esta conclusão resulta do exame dos resultados experimentais, conforme discutido em 4.2 e do malogro em acertar um conjunto de parâmetros no reator de plasma capaz produzir os intersticiais com figuras de mérito adequadas. A porosidade revelada pelas micrografias do MEV, em amostras homogeneizadas, indicam uma textura diversa e distinta de toda nossa experiência (SM2) com esses materiais.

Embora a flexibilização dos parâmetros de controle do reator de plasma, no processamento para produção dos intersticiais, permita uma variada gama de possibilidades, parece claro que a adequação destes parâmetros, caso a caso para as diferentes possibilidades de homogeneizações, possa resultar numa tarefa mais difícil do que a alternativa de buscar uma forma geral de homogeneização. Não parece ser objeto de dúvida que, dentro de certos limites, é possível adequar as condições do reator para cobrir desvios do processo homogeneizante, mas as fronteiras desses limites não foi possível estabelecer no decorrer deste trabalho.

No que tange aos aspectos da cinética, decorrente do processo de homogeneização, fomos surpreendidos em diversos episódios por não ter encontrado qualquer apoio na literatura disponível, que pudesse elucidar as observações. Dentre eles salientamos: a micrografia onde claramente mostra uma textura uniforme da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ em pontos afastados da superfície da amostra, ao passo que próximo da superfície há abundância de fases ricas e ferro livre, no caso da liga estequiométrica; o que se cogitar sobre a sobre de fases ricas, ainda segregadas em uma matriz de ferro livre ou da abundância de poros resultante da homogeneização da liga hiper-estequiométrica? Nestes casos parece ser difícil produzir um discurso coerente, para explicação do observado, sem necessariamente violar o precário conhecimento disponível.

Além de cotejar os objetivos propostos com os resultados alcançados, gostaríamos de destacar alguns desenvolvimentos produzidos durante nosso trabalho e cujas potencialidades parecem ser dignas de explorações futuras:

1.^o) A redução no tempo de processamento em plasma, de $3,6 \cdot 10^3$ s para $2,4 \cdot 10^3$ s, e que produziu intersticiais com figuras de mérito magnético com valores quase indistintos entre si, julgamos que merece investimentos futuros pois, além do valor intrínseco da redução do tempo de processamento, um tal trabalho pode ajudar a aclarar mecanismos ainda não identificados na produção de intersticiais via reator de plasma;

2.^o) A utilização de planilhas eletrônicas, no manuseio de dados e parâmetros resultantes das diversas etapas dos diferentes processamentos, é uma ferramenta cuja versatilidade permite ir da visão do particular ao conjunto e, vice versa. Há ainda que mencionar a grande agilidade em permitir reagrupamentos pelas mais variadas especificidades;

3.^o) O método de avaliação de estequiometria localizadas, de fases presentes em amostras, via quantificação de áreas nas diferentes texturas presentes em micrografias do MEV, e que produziu resultados muito semelhantes aos obtidos por espectrofotometria, é outro desenvolvimento que, com o advento de futuros investimentos, pode se tornar um instrumento que muito tem a contribuir na análise dos produtos de homogeneização;

4.^o) Finalmente, a utilização do recurso de mapeamento em 3D, que positivamente contribuiu para o esclarecimento dos distintos graus de magnetização alcançados por nossas amostras - ainda que produzidas por processos e materiais indistinguíveis – possivelmente poderá ser explorado para medir desuniformidades de materiais magnéticos em misturas, especialmente em amostras de VSM.

Referências

ASM Handbook Vol. 3, **Alloy Phase Diagrams**, electronic file, U.S.A., 1992.

ARDISSON, J. D., ARAUJO, R. C., MACEDO, W. A. A., PERSIANO, A.I.C., GAMA, S., **The effect of atmosphere composition in plasma nitrogenation of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$** , Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 272-276 (e1859–e1861), 2004.

BIRMINGHAM_a. **The University of Birmingham**,
http://www.aacg.bham.ac.uk/magnetic_materials/type.htm - Acessado em 12/01/2008 – 11:00h.

_____. b. **The University of Birmingham**,
http://www.aacg.bham.ac.uk/magnetic_materials/properties.htm - Acessado em 12/01/2008 – 11:00h.

BUSCHOW, K. H. J., de BOER, F. R. **Physics of Magnetism and Magnetic Materials**, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2003.

CAMBRIDGE_a. **The University of Cambridge**
http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ferromagnetic/why_magnetic.php – Acessado em 11/01/2008 – 17:30h.

COEY, J. M. D., SUN H., OTANI Y., **A New Family of Rare Iron Nitrides. Proceedings of the Sixth International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth-Transition Metal Alloys**, Pittsburg, Pennsylvania, 1990.

_____. **Rare-Earth Iron Permanent Magnets**, Clarendon Press, Oxford, 1996.

_____. **Magnetism in Future**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 226-230 (2107-2112), 2001.

_____. **Permanent Magnetic Applications**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 248 (441-446), 2002.

CULLITY, B. D., **Introduction to Magnetic Materials**, Reading: Addison-Wesley, 1972.

FELISBERTO, M. D., **Adequação de Homogeneidade e Ajuste de Parâmetros no Reator de Plasma Excitado por Microondas de Modo a Otimizar a Produção de Intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($x \approx 3$)**. Dissertação de Mestrado, UFSC, 2006.

FONER, S. **Versatile and Sensitive Vibrant Sample Magnetometer**. Rev. Sci. Instrum, v. 30, 1959.

IRIYAMA, T., et al. **Effect of Nitrogen Content on Magnetic Properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($0 < x < 6$)**. IEEE Transactions on Magnetics, n. 28, vol. 5, 1992.

KOBAYASHI, K., OHMURA, M., YOSHIDA, Y., SAGAWA, M. **The origin of the enhancement of magnetic properties in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($0 < x \leq 3$)**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 247 (42-54), 2002.

LEITE, J. P., **Estudo da Viabilidade do Uso de Fluxo e Plasma de N_2 na Nitretação da Liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$** . Tese de Doutorado, UFSC, 1999.

JCPD File n.º 510910 - OPGOMC 1999 Mattern, N., Inst. f. Festkörper.

MAGNETICS BUSINESS & TECHNOLOGY, **High Coercivity**: A Column by Dr. Peter Campbell as published in Summer 2007 - The Next Great Magnet <http://www.magnetweb.com/Col02.htm> – Acessado em 09.04.08 às 11:28h.

PINTO, A. V. A., TAYLOR, T. R., **N_2 Plasma Source Using Direct Injection of Microwave from a Domestic Oven Magnetron into a Cylindrical Cavity**. XIX CBRAVIC, Campinas, 1999.

QUEIROZ, C. A., **Produção e Caracterização de Propriedades Magnéticas de Intersticiais $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Processados em Pós-descargas de Plasma Excitado por Microondas e Sob Misturas Gasosas ($\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4$)**, Tese de Doutorado, UFSC, 2002.

SCHMIDT, T. J.; PINTO, A. V. A., **Instrumentação para Mapeamento de Indução Magnética Superficial em Materiais Magnéticos**. XVII CBECiMat, http://bemtevi.ipen.br/ensino/cbecimat/5_resumo_trab.html Foz do Iguaçu, 2006.

STRNAT, K. J., HOFFER, G., **A Family of New Cobalt-Base Permanent Magnet Materials**, Journal of Applied Physics, v. 38, nº 3, 1967.

Apêndices

Apêndice A – Siglas utilizadas para representar a Liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$

LCM – Less Common Metals

SM1 – Amostras $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ – Melt. N.º1 - 23,81 %Wt Sm (Estequiométrica);

SM2 – Amostras $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ – Melt. N.º2 - 23,99 %Wt Sm (Estequiométrica);

SM3 – Amostras $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ – Melt. N.º3 - 24,23 %Wt Sm (Estequiométrica);

SM4 – Amostras $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ – Melt. N.º4 - 23,42 %Wt Sm (Hipo-Estequiométrica);

SM5 – Amostras $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ – Melt. N.º5 - 24,47 %Wt Sm (Hiper-Estequiométrica);

SM6 – Amostras $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ – Melt. N.º6 - 24,65 %Wt Sm (Hiper-Estequiométrica);

Apêndice B – Homogeneizações da Liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ *LCM – Less Common Metals***H01 – Forno Vácuo Ativo:**

t = 7 dias; T \approx 1000 °C; amostra SM2 (23,99 %Wt Sm) mantida sob vácuo ativo durante o processo.

H02 – Forno Convencional – Tubo de Quartzo Selado e Ta:

t = 7 dias; T \approx 1000 °C; amostra SM2 (23,99 %Wt Sm) envolvida por uma folha de Ta selada em tubo de Quartzo.

H03 – Forno Vácuo Ativo:

t = 4 dias; T \approx 1000 °C; amostra SM2 (23,99 %Wt Sm) mantida sob vácuo ativo durante o processo.

H04 – Forno Vácuo Ativo:

t = 7 dias; T \approx 1000 °C; amostra SM6 (24,65 %Wt Sm) mantida sob vácuo ativo durante o processo. Obs.: Problemas de queda de energia durante o processamento.

H05 – Forno Convencional – Tubo de Quartzo aberto:

t = 12 horas; T \approx 500 °C; amostra SM6 (24,65 %Wt Sm), proveniente de H04 e de Processo H.D., mantida sob atmosfera de Argônio durante o processo.

H06 – Forno Convencional – Tubo de Quartzo aberto:

t = 12 horas; T \approx 500 °C; amostra SM6 (24,65 %Wt Sm), proveniente de H04 e de Processo H.D., mantida sob vácuo durante o processo.

H07 – Forno Convencional – Tubo de Quartzo aberto:

t = 12 horas; T \approx 500 °C; amostra SM6 (24,65 %Wt Sm), proveniente de H04 e de Processo H.D., mantida sob vácuo durante o processo.

H08 – Forno Vácuo Ativo:

t = 7 dias; T \approx 1000 °C; amostra SM6 (24,65 %Wt Sm) mantida sob vácuo ativo durante o processo.

Apêndice C - Tabela contendo os resultados de VSM e condições de processamento de todas as amostras produzidas da liga estequiométrica.

VSM	J00	J90	ΔJ	jHc	Br	BH _{máx}	Alin.	Tp(μm)	Hom.	Inicial				Processamento				$\Delta m\%$	Observação
										P _i	t _i	T _i	H ₂ CH ₄	P _p	t _p	T _p	N ₂ H ₂ CH ₄		
001	1,25	0,99	0,26	0,036	0,61	4,9	Anis.	25-38	-	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-
002	1,13	1,12	0,01	0,040	0,10	1,0	Isotr.	25-38	-	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-
003	1,07	0,69	0,38	0,067	0,69	15,8	Anis.	25-38	-	0,5	10	-	20-	2,0	60	500	50 1 3*	-	-
004	1,31	1,11	0,20	0,051	0,76	11,0	Anis.	25-38	-	0,5	10	290	20-	2,0	60	500	50 1 3*	0,2	-
005	1,29	0,96	0,33	0,053	0,74	11,0	Anis.	25-38	-	0,5	10	290	20-	2,0	60	500	50 1 3*	2,5	-
006	1,53	1,29	0,24	0,037	0,64	10,3	Anis.	>53	-	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-
007	1,62	1,44	0,18	0,047	0,76	12,0	Anis.	45-53	-	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-
008	1,59	1,35	0,24	0,035	0,84	9,8	Anis.	<45	-	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-
009	1,55	1,36	0,19	0,038	0,61	4,0	Anis.	>53	-	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-
010	1,63	1,42	0,21	0,035	0,70	6,0	Anis.	45-53	-	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-
011	1,55	1,30	0,25	0,032	0,84	6,0	Anis.	<45	-	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-
012	1,24	1,20	0,04	0,052	0,69	9,0	Anis.	25-38	-	0,5	10	290	20-	2,0	60	500	50 1 3*	1,8	Cal.Fluxímetro em 16/09/05
013	1,24	0,96	0,28	0,055	0,75	15,0	Anis.	25-38	-	0,5	10	290	20-	2,0	60	500	50 1 3*	3,6	-
014	1,21	1,10	0,11	0,053	0,72	10,0	Anis.	25-38	-	0,5	10	290	20-	2,0	60	500	50 1 3*	3,5	-
015	1,06	0,64	0,42	0,090	0,67	16,0	Anis.	25-38	-	0,5	10	290	20-	2,0	60	500	50 1 3*	2,2	-
016	1,18	0,81	0,37	0,090	0,79	21,1	Anis.	25-38	-	0,5	10	290	20-	2,0	60	500	50 1 1,5*	-1,0	Perda de massa durante proc.
017	1,31	0,99	0,32	0,057	0,84	14,2	Anis.	25-38	-	0,5	10	290	20-	2,0	60	500	50 1 1,5*	-2,3	Perda de massa durante proc.
018	1,24	0,78	0,46	0,098	0,88	23,5	Anis.	25-38	-	0,5	10	290	20-	2,0	60	500	50 1 1,5*	-2,9	Perda de massa durante proc.
019	1,13	-	-	0,033	0,10	0,6	Isotr.	<38	H01	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-
020	1,50	-	-	0,039	0,15	1,9	Isotr.	>38	H01	-	-	-	--	-	-	-	-	-	Amostra com falhas.
021	1,14	-	-	0,045	0,08	0,8	Isotr.	38-90	H01	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-
022	1,07	-	-	0,039	0,11	1,0	Isotr.	<25	H01	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-
023	1,10	-	-	0,032	0,46	3,7	Isotr.	25-38	H01	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-
024	1,14	-	-	0,037	0,10	1,1	Isotr.	38-45	H01	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-
025	1,13	-	-	0,037	0,09	0,8	Isotr.	45-53	H01	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-
026	1,09	-	-	0,035	0,08	0,7	Isotr.	53-90	H01	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-
027	1,28	1,29	0,01	0,049	0,10	1,4	Anis.	25-38	-	0,5	10	330	20-	2,0	60	508	50 1 1,5*	3,0	-
028	1,28	1,12	0,16	0,058	0,80	12,0	Anis.	25-38	-	0,5	10	285	20-	2,0	60	509	50 1 1,5*	2,4	-
029	1,38	1,33	0,05	0,049	0,85	14,2	Anis.	25-38	-	0,5	10	307	20-	2,0	60	509	50 1 1,5*	2,8	-
030	1,29	1,14	0,15	0,056	0,84	10,7	Anis.	25-38	-	0,5	10	290	20-	2,0	60	510	50 1 1,5*	-1,1	Perda de massa durante proc.

VSM	J00	J90	ΔJ	jHc	Br	BH _{máx}	Alin.	Tp(μm)	Hom.	Inicial				Processamento						$\Delta m\%$	Observação
										P _i	t _i	T _i	H ₂ CH ₄	P _p	t _p	T _p	N ₂	H ₂	CH ₄		
031	1,65	1,60	0,05	0,049	1,01	15,6	Anis.	<25	H01	0,5	10	296	20 -	2,0	60	516	50	1	1,5*	3,7	-
032	1,49	1,43	0,06	0,049	0,90	12,2	Anis.	<25	H01	0,5	10	300	20 -	2,0	60	517	50	1	0,7*	3,0	-
033	1,55	1,52	0,03	0,046	0,94	14,4	Anis.	<25	H01	0,5	10	316	20 -	2,0	60	509	50	1	-	2,8	Sem CH ₄
034	1,55	1,53	0,02	0,044	0,96	15,5	Anis.	25-38	H01	0,5	10	331	20 -	2,0	60	511	50	1	-	3,0	Sem CH ₄
035	1,49	1,44	0,05	0,051	0,94	13,9	Anis.	<25	H01	0,5	10	340	20 -	2,0	60	459	50	1	1,5*	3,4	-
036	1,49	1,36	0,13	0,066	0,91	13,5	Anis.	<25	H01	0,5	10	322	20 -	2,0	60	547	50	1	0,7*	3,2	-
037	1,47	1,36	0,11	0,052	0,87	12,9	Anis.	<25	H01	0,5	10	330	20 -	2,0	60	464	50	1	-	3,2	Sem CH ₄
038	1,21	1,01	0,20	0,039	0,77	8,2	Anis.	<25	H01	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-	-	-
039	1,11	-	-	0,044	0,55	11,1	Isotr.	<25	H01	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-	-	-
040	1,16	1,00	0,16	0,045	0,77	9,3	Anis.	<25	H02	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-	-	-
041	1,02	-	-	0,046	0,46	5,0	Isotr.	<25	H02	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-	-	-
042	1,41	1,36	0,05	0,057	0,83	10,2	Anis.	<25	H01	0,5	10	360	20 -	2,0	60	395	50	1	1,5*	2,9	Amostra c/orientação 10min.
043	1,45	1,34	0,09	0,055	0,87	12,8	Anis.	<25	H01	0,5	10	350	20 -	2,0	60	394	50	1	1,5*	3,7	-
044	1,50	1,44	0,06	0,049	0,89	12,9	Anis.	<25	H01	0,5	10	370	20 -	2,0	60	399	50	1	0,7*	2,6	-
045	1,52	1,34	0,18	0,054	0,93	15,8	Anis.	<25	H01	0,5	10	346	20 -	2,0	60	397	50	1	-	3,2	Sem CH ₄
046	1,44	-	-	0,047	0,67	13,5	Isotr.	25-38	H01	0,5	10	348	20 -	2,0	60	395	50	1	1,5*	3,3	-
047	1,38	-	-	0,051	0,16	2,1	Isotr.	25-38	H01	0,5	10	329	20 -	2,0	60	394	50	1	-	2,8	-
048	1,42	-	-	0,047	0,14	2,1	Isotr.	25-38	H01	0,5	10	273	20 -	2,0	60	448	50	1	1,5*	3,2	-
049	1,42	-	-	0,046	0,14	1,8	Isotr.	25-38	H01	0,5	10	294	20 -	2,0	60	449	50	1	-	3,2	-
050	1,22	1,09	0,13	0,044	0,71	7,5	Anis.	25-38	H01	0,5	10	290	20 -	2,0	60	448	50	1	-	2,2	-
051	1,53	1,51	0,02	0,045	0,92	15,4	Anis.	25-38	H02	0,5	10	294	20 -	2,0	60	507	50	1	-	2,8	-
052	1,82	1,78	0,04	0,056	1,21	29,1	Anis.	25-38	H02	0,5	10	244	20 -	2,0	60	509	50	1	-	3,0	-
053	1,40	1,35	0,05	0,047	0,69	8,9	Anis.	25-38	H01	0,5	10	239	20 -	2,0	60	508	50	1	-	3,3	Amostra escura após proc.
054	1,47	1,43	0,04	0,044	0,88	10,7	Anis.	25-38	H01	0,5	10	243	20 -	2,0	60	512	50	1	-	2,8	-
055	1,44	1,32	0,12	0,046	0,85	12,4	Anis.	25-38	H01	0,5	10	241	20 -	2,0	60	452	50	1	-	3,1	-
056	1,09	-	-	0,046	0,52	5,8	Isotr.	<25	H01	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-	-	-
057	1,15	-	-	0,033	0,58	12,6	Isotr.	25-38	H01	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-	-	-
058	1,54	1,49	0,05	0,045	0,90	13,4	Anis.	25-38	H01	0,5	10	340	20 -	-	-	-	-	-	-	1,9	Sem proc., só limpeza inicial
059	1,60	1,55	0,05	0,044	0,97	21,5	Anis.	25-38	H01	2,0	10	405	20 -	-	-	-	-	-	-	1,7	Sem proc., só limpeza inicial
060	1,24	-	-	0,047	0,75	13,9	Isotr.	25-38	H01	-	60	524	--	-	-	-	-	-	-	0,0	Amostra do VSM com defeito

VSM	J00	J90	ΔJ	jHc	Br	BH _{máx}	Alin.	Tp(μm)	Hom.	Inicial				Processamento				Δm%	Observação
										P _i	t _i	T _i	H ₂ CH ₄	P _p	t _p	T _p	N ₂ H ₂ CH ₄		
061	1,68	1,66	0,02	0,044	1,08	21,5	Anis.	25-38	H01	0,5	10	360	20 -	-	60	525	- - -	2,2	Amostra escura após proc.
062	1,44	1,37	0,07	0,043	0,86	10,3	Anis.	25-38	H01	-	-	-	--	2,0	60	525	50 - -	1,7	-
063	1,44	1,32	0,12	0,043	0,89	11,7	Anis.	25-38	H01	0,5	10	330	10 -	2,0	60	456	50 1 -	3,1	-
064	1,42	1,30	0,12	0,042	0,86	11,4	Anis.	25-38	H01	-	-	-	--	2,0	60	456	50 - -	-	-
065	1,19	1,04	0,15	0,047	0,61	4,4	Anis.	25-38	H01	-	-	-	--	2,0	60	455	50 - -	0,6	Amostra escura após proc.
066	1,28	1,00	0,28	0,055	0,68	8,6	Anis.	25-38	H01	-	-	-	--	2,0	60	451	50 1 -	2,7	-
067	1,39	1,20	0,19	0,049	0,74	9,1	Anis.	25-38	H01	0,5	10	247	20 -	2,0	60	448	50 1 -	2,3	-
068	1,35	1,11	0,24	0,053	0,68	10,1	Anis.	25-38	H01	0,5	10	219	20 -	2,0	60	455	50 1 1,5*	1,9	-
069	1,48	1,30	0,18	0,048	0,89	10,9	Anis.	25-38	H01	0,5	10	229	20 -	2,0	60	456	50 1 1,5*	1,5	-
070	1,28	1,03	0,25	0,053	0,64	8,6	Anis.	25-38	H01	0,5	10	-	20 -	2,0	60	455	50 1 3*	2,9	-
071	1,34	1,04	0,30	0,049	0,76	8,8	Anis.	25-38	H01	0,5	10	243	20 -	2,0	60	504	50 1 3*	2,2	-
072	1,37	0,97	0,40	0,049	0,84	15,4	Anis.	25-38	H01	0,5	10	270	20 -	2,0	60	507	50 1 3*	2,6	-
073	1,41	1,20	0,21	0,043	0,81	10,0	Anis.	25-38	H01	0,5	10	298	20 -	2,0	40	470	50 1 3*	2,9	-
074	1,42	1,16	0,26	0,046	0,78	13,2	Anis.	25-38	H01	0,5	10	300	20 -	2,0	40	439	50 1 3*	2,4	-
075	1,40	1,14	0,26	0,039	0,82	10,4	Anis.	25-38	H01	0,5	10	301	20 -	2,0	40	506	50 1 3*	2,6	-
076	1,37	1,08	0,29	0,049	0,81	10,1	Anis.	25-38	H01	0,5	10	265	20 -	2,0	40	507	50 1 3*	2,5	-
077	1,38	1,08	0,30	0,047	0,82	11,2	Anis.	25-38	H01	0,5	10	280	20 -	2,0	120	509	50 1 3*	2,8	-
078	1,53	1,23	0,30	0,048	0,94	20,2	Anis.	25-38	H01	0,5	10	375	20 -	2,0	60	502	50 1 3*	3,4	Medidas de massa ñ confiáveis
079	1,21	-	-	0,039	0,10	0,9	Isotr.	25-38	H01	-	-	-	--	-	-	-	- - -	-	-
080	1,52	-	-	0,041	0,15	1,4	Isotr.	25-38	H01	0,5	10	376	20 -	-	-	-	- - -	1,8	-
081	1,14	-	-	0,061	0,14	1,6	Isotr.	25-38	H01	0,5	5	150	12	0,5	10	205	- 20 -	1,1	-
082	1,33	0,98	0,35	0,057	0,86	12,0	Anis.	25-38	H01	0,5	5	150	12	2,0	60	504	50 1 -	3,6	I ₂ (0,5 / 10 / 230 - 0 / 20 / 0)
083	1,31	1,00	0,31	0,051	0,75	9,0	Anis.	25-38	H01	0,5	5	150	13	2,0	60	505	50 1 -	2,8	I ₂ (0,5 / 5 / 180 - 0 / 20 / 0)
084	1,18	-	-	0,050	0,10	0,8	Isotr.	25-38	H01	-	-	-	--	-	-	-	- - -	-	-
085	1,43	1,09	0,34	0,048	0,86	11,1	Anis.	25-38	H01	0,5	5	153	12	2,0	60	505	50 1 -	-	I ₂ (0,5 / 10 / 230 - 0 / 20 / 0)
086	1,37	0,96	0,41	0,055	0,85	14,9	Anis.	25-38	H01	0,5	5	156	12	2,0	60	505	50 1 -	2,9	I ₂ (0,5 / 10 / 230 - 0 / 20 / 0)
087	1,34	0,97	0,37	0,056	0,75	9,6	Anis.	25-38	H01	0,5	5	147	13	2,0	60	499	50 1 -	3,0	I ₂ (0,5 / 10 / 170 - 0 / 10 / 0)
088	1,36	0,76	0,60	0,070	0,86	24,7	Anis.	25-38	H01	0,5	5	145	13	2,0	60	501	50 1 -	3,0	I ₂ (0,5 / 10 / 155 - 0 / 10 / 0)
089	1,32	0,87	0,45	0,061	0,80	19,9	Anis.	25-38	H01	0,5	5	135	13	2,0	60	501	50 1 -	2,5	I ₂ (0,5 / 10 / 147 - 0 / 10 / 0)
090	1,31	0,75	0,56	0,067	0,83	17,2	Anis.	25-38	H01	0,5	5	136	13	2,0	60	499	50 1 -	3,1	I ₂ (0,5 / 10 / 144 - 0 / 5 / 0)

VSM	J00	J90	ΔJ	jHc	Br	BH _{máx}	Alin.	Tp(μm)	Hom.	Inicial				Processamento				$\Delta m\%$	Observação
										P _i	t _i	T _i	H ₂ CH ₄	P _p	t _p	T _p	N ₂ H ₂ CH ₄		
091	1,34	0,71	0,63	0,075	0,88	20,2	Anis.	25-38	H01	0,5	5	130	13	2,0	60	-	50 1 -	3,1	I ₂ (0,5 / 10 / 140 - 0 / 5 / 0)
092	1,32	0,82	0,50	0,055	0,79	13,3	Anis.	25-38	H01	0,5	5	135	13	2,0	60	501	50 1 -	2,9	I ₂ (0,5 / 10 / 141 - 0 / 2 / 0)
093	1,28	0,73	0,55	0,071	0,83	17,8	Anis.	25-38	H01	0,5	5	135	13	2,0	60	501	50 1 -	3,0	I ₂ (0,5 / 10 / 140 - 0 / 2 / 0)
094	1,33	0,70	0,63	0,074	0,87	17,9	Anis.	25-38	H01	0,5	5	135	13	2,0	60	501	50 1 -	3,0	-
095	1,29	0,64	0,65	0,080	0,87	18,9	Anis.	25-38	H01	0,5	5	133	13	2,0	65	501	50 1 -	3,0	-
096	1,25	0,83	0,42	0,066	0,75	14,6	Anis.	25-38	H01	0,5	5	130	-3	2,0	60	500	50 - -	2,0	Deposição de filme no reator
097	1,35	0,59	0,76	0,089	1,00	35,5	Anis.	25-38	H02	0,5	5	130	13	2,0	60	505	50 1 -	3,7	-
098	1,39	0,63	0,76	0,096	1,01	31,1	Anis.	25-38	H02	0,5	5	130	13	2,0	50	503	50 1 -	3,1	-
099	1,33	0,63	0,70	0,087	0,98	30,8	Anis.	25-38	H02	0,5	5	135	13	2,0	60	501	50 1 -	3,4	-
100	1,30	0,62	0,68	0,090	0,90	25,3	Anis.	25-38	H02	0,5	5	134	13	2,0	60	498	50 1 -	3,4	-
101	1,20	0,64	0,56	0,128	0,87	33,8	Anis.	25-38	-	0,5	5	130	13	2,0	60	502	50 1 -	3,8	-
102	1,11	1,10	0,01	0,039	0,13	1,1	Isotr.	25-38	-	-	-	-	--	-	-	-	- - -	-	-
103	1,32	1,08	0,24	0,038	0,74	6,8	Anis.	25-38	-	-	-	-	--	-	-	-	- - -	-	-
104	1,17	0,64	0,55	0,123	0,86	33,6	Anis.	25-38	-	0,5	5	125	13	2,0	60	502	50 1 -	1,8	Amostra submetida ao map.3D
105	1,22	0,63	0,59	0,135	0,92	43,3	Anis.	25-38	-	0,5	5	128	13	2,0	60	503	50 1 -	3,2	Amostra submetida ao map.3D
106	1,14	1,14	0,00	0,043	0,11	1,1	Isotr.	25-38	-	-	-	-	--	-	-	-	- - -	-	Verificação da forma (. .)
107	1,14	1,13	0,01	0,049	0,10	1,1	Isotr.	25-38	-	-	-	-	--	-	-	-	- - -	-	Verificação da forma (. . .)
108	1,14	1,14	0,00	0,041	0,11	1,8	Isotr.	25-38	-	-	-	-	--	-	-	-	- - -	-	Verificação da forma (---)
109	1,29	1,02	0,27	0,038	0,73	6,2	Anis.	25-38	-	-	-	-	--	-	-	-	- - -	-	-
110	1,29	1,02	0,27	0,037	0,70	5,1	Anis.	25-38	-	-	-	-	--	-	-	-	- - -	-	-
111	1,14	1,14	0,00	0,042	0,45	6,5	Isotr.	25-38	-	-	-	-	--	-	-	-	- - -	-	Calibração VSM 19/05/06
112	0,96	0,95	0,01	0,076	0,48	9,5	Isotr.	25-38	-	0,5	5	130	13	2,0	60	498	50 1 -	2,6	Mesmo proc. SM2087
113	1,28	0,72	0,56	0,090	0,94	24,3	Anis.	25-38	-	0,5	5	130	13	2,0	60	498	50 1 -	2,6	Mesmo proc. SM2087
114	1,11	1,11	0,00	0,037	0,41	4,4	Isotr.	25-38	-	-	-	-	--	-	-	-	- - -	-	-
115	1,28	1,02	0,26	0,037	0,78	7,0	Anis.	25-38	-	-	-	-	--	-	-	-	- - -	-	-
116	1,16	1,15	0,01	0,041	0,45	4,4	Isotr.	25-38	-	-	-	-	--	-	-	-	- - -	-	-
117	1,31	1,05	0,26	0,038	0,67	5,9	Anis.	25-38	-	-	-	-	--	-	-	-	- - -	-	-
118	1,47	0,78	0,69	0,060	1,02	18,9	Anis.	25-38	H02	0,5	5	133	13	2,0	60	499	50 1 -	3,6	-
119	1,11	1,10	0,01	0,044	0,48	5,1	Isotr.	25-38	H02	-	-	-	--	-	-	-	- - -	-	-
120	1,14	1,14	0,00	0,041	0,42	4,5	Isotr.	25-38	H02	-	-	-	--	-	-	-	- - -	-	-

VSM	J00	J90	ΔJ	jHc	Br	BH _{máx}	Alin.	Tp(μm)	Hom.	Inicial				Processamento				$\Delta m\%$	Observação
										P _i	t _i	T _i	H ₂ CH ₄	P _p	t _p	T _p	N ₂ H ₂ CH ₄		
121	1,11	1,10	0,01	0,044	0,42	3,2	Isotr.	25-38	H02	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-
122	1,39	0,79	0,60	0,066	0,89	17,3	Anis.	25-38	H01	0,5	6	140	13	2,0	70	502	50 1 -	0,0	Perda de massa durante proc.
123	1,33	0,76	0,57	0,068	0,82	15,2	Anis.	25-38	H01	0,5	5	138	13	2,0	60	502	50 1 -	2,6	-
124	1,33	0,88	0,45	0,065	0,85	12,5	Anis.	25-38	H01	0,5	5	141	13	2,0	40	500	50 1 -	2,4	Amostra submetida ao map.3D
125	1,35	0,71	0,64	0,076	0,90	19,8	Anis.	25-38	H01	0,5	5	140	13	2,0	40	502	50 1 -	2,8	Amostra submetida ao map.3D
126	1,30	0,80	0,50	0,061	0,81	20,6	Anis.	25-38	H01	0,5	5	137	13	2,0	30	502	50 1 -	-	-
127	1,34	0,79	0,55	0,074	0,82	15,0	Anis.	25-38	H01	0,5	5	133	13	2,0	30	501	50 1 -	2,5	-
128	1,24	0,84	0,40	0,068	0,71	17,3	Anis.	25-38	H01	0,5	5	135	13	2,0	20	503	50 1 -	1,9	-
129	1,34	0,79	0,55	0,080	0,82	17,8	Anis.	25-38	H01	0,5	5	134	13	2,0	20	505	50 1 -	-	-
130	1,30	1,00	0,30	0,054	0,68	7,4	Anis.	25-38	H01	0,5	5	130	13	2,0	15	505	50 1 -	1,9	-
131	1,24	0,92	0,32	0,046	0,67	9,3	Anis.	25-38	H01	0,5	5	131	13	2,0	15	503	50 1 -	1,9	-
132	1,31	0,86	0,45	0,066	0,74	14,0	Anis.	25-38	H01	0,5	5	130	13	2,0	20	501	50 1 -	1,9	-
133	1,28	0,86	0,42	0,067	0,77	11,8	Anis.	25-38	H01	0,5	5	129	13	2,0	20	505	50 1 -	2,1	-
134	1,26	0,83	0,43	0,072	0,71	11,8	Anis.	25-38	H01	0,5	5	130	13	2,0	20	501	50 1 -	2,1	-
135	1,30	0,87	0,43	0,058	0,75	15,7	Anis.	25-38	H01	0,5	5	128	13	2,0	30	499	100 1 -	1,8	-
136	1,32	0,72	0,56	0,072	0,82	14,3	Anis.	25-38	H01	0,5	5	129	13	2,0	30	500	100 1 -	2,3	-
137	1,33	0,93	0,40	0,051	0,77	10,7	Anis.	25-38	H01	0,5	5	128	13	2,0	30	497	200 1 -	1,9	-
138	1,30	0,82	0,48	0,062	0,77	11,7	Anis.	25-38	H01	0,5	5	125	13	2,0	30	499	200 1 -	1,9	-
139	1,26	0,92	0,34	0,057	0,69	11,8	Anis.	25-38	H01	0,5	5	128	13	2,0	30	450	200 1 -	2,0	Amostra escura após proc.
140	1,21	0,77	0,44	0,082	0,67	13,0	Anis.	25-38	H01	2,0	5	130	13	2,0	34	451	100 1 -	1,1	-
141	1,26	0,76	0,50	0,069	0,76	13,7	Anis.	25-38	H01	1,0	5	130	13	2,0	30	507	50 1 -	2,5	-
142	1,27	0,69	0,58	0,079	0,83	17,6	Anis.	25-38	H01	1,0	5	130	13	2,0	30	505	50 1 -	2,9	-
143	1,31	0,82	0,49	0,073	0,71	12,8	Anis.	25-38	H01	1,0	5	139	13	2,0	30	448	50 1 -	2,5	-
144	1,26	0,80	0,46	0,074	0,69	12,4	Anis.	25-38	H01	1,0	5	135	13	2,0	30	449	50 1 -	2,2	-
145	1,39	0,94	0,45	0,045	0,85	12,4	Anis.	25-38	H02	0,5	10	230	20-	2,0	60	501	50 1 3*	3,7	-
146	1,37	0,72	0,65	0,059	0,91	16,5	Anis.	25-38	H02	0,5	10	198	20-	2,0	60	502	50 1 3*	3,3	-
147	1,30	0,57	0,73	0,087	0,90	21,7	Anis.	25-38	H02	1,0	10	130	13	2,0	60	512	50 1 -	3,5	Calibração VSM 25/10/06
148	1,27	0,54	0,73	0,093	0,89	25,7	Anis.	25-38	H02	1,0	10	139	13	2,0	60	504	50 1 -	3,5	-
149	1,07	1,07	0,00	0,029	0,35	2,3	Isotr.	25-38	H02	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-
150	1,11	1,11	0,00	0,032	0,40	3,2	Isotr.	25-38	-	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-

VSM	J00	J90	ΔJ	jHc	Br	BH _{máx}	Alin.	Tp(μm)	Hom.	Inicial				Processamento						$\Delta m\%$	Observação
										P _i	t _i	T _i	H ₂ CH ₄	P _p	t _p	T _p	N ₂	H ₂	CH ₄		
151	1,13	0,59	0,54	0,134	0,83	31,3	Anis.	25-38	-	1,0	10	155	13	2,0	60	501	50	1	-	2,1	Perda de massa durante proc.
152	1,12	0,55	0,57	0,145	0,84	32,9	Anis.	25-38	-	1,0	10	148	13	2,0	60	503	50	1	-	3,9	-
153	1,26	1,00	0,26	0,029	0,67	5,2	Anis.	25-38	-	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-	-	-
154	1,15	0,95	0,20	0,032	0,75	11,7	Anis.	25-38	H02	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-	-	-
155	1,36	0,67	0,69	0,063	0,94	24,7	Anis.	25-38	H02	1,0	10	210	20-	2,0	60	503	50	1	3*	3,6	-
156	1,33	0,60	0,73	0,094	0,90	23,4	Anis.	25-38	H02	0,5	10	135	203*	2,0	60	505	50	1	-	3,2	-
157	1,30	0,57	0,73	0,095	0,95	36,6	Anis.	25-38	H02	0,5	10	131	13	2,0	60	504	50	1	-	3,8	-
158	1,32	0,56	0,76	0,086	0,93	26,6	Anis.	25-38	H02	1,0	5	139	13	2,0	60	503	50	1	-	3,4	-
159	1,15	0,97	0,18	0,038	0,72	9,9	Anis.	25-38	H02	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-	-	-
160	1,16	1,03	0,13	0,034	0,70	9,6	Anis.	25-38	H02	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-	-	-
161	1,15	1,01	0,14	0,037	0,70	7,4	Anis.	25-38	H02	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-	-	-
162	1,05	1,07	0,02	0,039	0,34	3,1	Isotr.	25-38	H02	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-	-	-
163	1,06	1,07	0,01	0,039	0,39	3,4	Isotr.	25-38	H02	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-	-	-
164	1,09	1,09	0,00	0,039	0,39	3,5	Isotr.	25-38	H02	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-	-	-
165	1,09	1,09	0,00	0,031	0,37	3,5	Isotr.	25-38	H03	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-	-	-
166	1,10	1,08	0,02	0,033	0,44	3,9	Isotr.	25-38	H03	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-	-	-
167	1,10	1,08	0,02	0,031	0,43	3,1	Isotr.	25-38	H03	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-	-	-
168	1,14	1,00	0,14	0,030	0,72	8,8	Anis.	25-38	H03	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-	-	-
169	1,16	0,99	0,17	0,031	0,72	6,0	Anis.	25-38	H03	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-	-	-
170	1,16	1,02	0,14	0,031	0,70	5,7	Anis.	25-38	H03	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-	-	-
171	1,25	0,58	0,67	0,085	0,83	19,1	Anis.	25-38	H03	1,0	5	159	13	2,0	60	510	50	1	-	3,9	
172	1,28	0,66	0,62	0,080	0,86	22,8	Anis.	25-38	H03	1,0	5	148	13	2,0	60	507	50	1	-	1,8	
173	1,30	0,77	0,53	0,073	0,83	22,3	Anis.	<25	H03	1,0	5	146	13	2,0	60	503	50	1	-	3,2	
174	1,33	0,83	0,50	0,066	0,82	16,2	Anis.	<25	H03	1,0	5	146	13	2,0	60	503	50	1	-	3,0	
175	1,27	0,68	0,59	0,080	0,84	23,0	Anis.	25-38	H03	1,0	5	148	13	2,0	60	504	50	1	-	3,1	
176	1,28	0,75	0,53	0,076	0,82	18,5	Anis.	25-38	H03	1,0	5	148	13	2,0	60	506	50	1	-	2,8	
177	1,35	0,79	0,56	0,082	0,92	20,7	Anis.	25-38	H02	1,0	5	143	13	2,0	60	505	50	1	-	3,7	
178	1,40	0,80	0,60	0,076	0,96	24,4	Anis.	25-38	H02	1,0	5	143	13	2,0	60	503	50	1	-	2,8	
179	1,21	1,07	0,14	0,029	0,78	6,7	Anis.	25-38	H03	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-	-	-
180	1,15	1,13	0,02	0,032	0,42	3,5	Isotr.	25-38	H03	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-	-	-

VSM	J00	J90	ΔJ	jHc	Br	BH _{máx}	Alin.	Tp(μm)	Hom.	Inicial				Processamento						$\Delta m\%$	Observação
										P _i	t _i	T _i	H ₂ CH ₄	P _p	t _p	T _p	N ₂	H ₂	CH ₄		
181	1,37	0,84	0,53	0,061	0,85	18,8	Anis.	25-38	H03	1,0	5	149	13	2,0	60	504	50	1	-	3,0	
182	1,40	1,26	0,14	0,028	0,89	9,6	Anis.	25-38	H01	2,0	40	300	--	1,0	30	500	50	-	-	-	Sem plasma
183	1,37	1,31	0,06	0,030	0,75	7,5	Anis.	25-38	H03	2,0	40	300	--	1,0	30	500	50	-	-	-	Sem plasma
184	1,29	1,02	0,28	0,031	0,68	5,3	Anis.	25-38	H00	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-	-	-
185	1,33	1,06	0,27	0,040	0,80	8,7	Anis.	25-38	H00	-	-	-	--	2,0	60	503	50	1	-	4,3	Sem limpeza inicial
186	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-	-	-
187	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-	-	-
188	1,44	1,04	0,40	0,047	0,90	13,9	Anis.	25-38	H03	1,0	5	206	13	2,0	60	511	50	1	-	3,5	
189	1,40	0,95	0,45	0,051	0,85	12,3	Anis.	25-38	H03	2,0	5	197	13	2,0	60	510	50	1	-	3,3	

Apêndice D – Tabela contendo os resultados de VSM e condições de processamento de todas as amostras produzidas da liga hiper-estequiométrica

VSM	J00	J90	ΔJ	jHc	Br	BH _{máx}	Alin.	Tp(μm)	Hom.	Inicial				Processamento				$\Delta m\%$	Observação
										P _i	t _i	T _i	H ₂ CH ₄	P _p	t _p	T _p	N ₂ H ₂ CH ₄		
001	1,26	1,01	0,25	0,039	0,87	11,7	Anis.	25-38	H00	-	-	-	--	-	-	-	- - -	- -	
002	1,25	0,98	0,27	0,040	0,83	10,4	Anis.	25-38	H00	-	-	-	--	-	-	-	- - -	- -	
003	1,26	1,04	0,22	0,033	0,82	8,6	Anis.	<25	H00	-	-	-	--	-	-	-	- - -	-	Amostra com defeito
004	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	--	-	-	-	- - -	- -	
005	1,10	-	-	0,027	0,44	7,6	Isotr.	<25	H04										
006	1,14	-	-	0,029	0,43	2,9	Isotr.	25-38	H04										
007	1,25	-	-	0,027	0,52	6,9	Isotr.	>38	H04										
008	1,24	1,06	0,18	0,026	0,61	4,0	Anis.	<25	H04										
009	1,28	1,06	0,22	0,025	0,78	5,6	Anis.	25-38	H04										
010	1,47	1,28	0,19	0,024	0,64	3,2	Anis.	>38	H04										
011	1,13	-	-	0,029	0,57	11,8	Isotr.	<25	H05										
012	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	--	-	-	-	- - -	-	Amostra com defeito
013	1,13	-	-	0,028	0,44	5,7	Isotr.	25-38	H05										
014	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	--	-	-	-	- - -	-	Amostra com defeito
015	1,31	-	-	0,028	0,67	9,8	Isotr.	>38	H05										
016	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	--	-	-	-	- - -	-	Amostra com defeito
017	1,08	-	-	0,050	0,49	6,3	Isotr.	25-38	H07										
018	1,17	1,04	0,13	0,040	0,70	7,8	Anis.	25-38	H07										
019	1,06	-	-	0,042	0,39	3,8	Isotr.	<25	H08										
020	1,08	-	-	0,045	0,49	6,3	Isotr.	25-38	H08										
021	1,26	-	-	0,044	0,62	18,6	Isotr.	>38	H08										
022	1,18	1,05	0,13	0,038	0,69	9,8	Anis.	25-38	H08										
023	1,49	1,25	0,24	0,048	1,00	15,6	Anis.	25-38	H08	1,0	5	190	13	2,0	60	507	50 1 -	3,8	